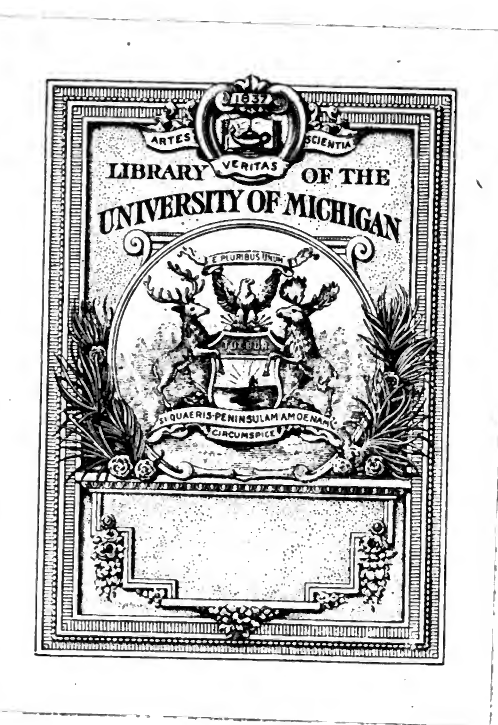



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE





JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

SECHZEHNTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BESCHERER, v. BIBRA, BREITHAUPT, DÖBEREINER, FRANKENHEIM, HÜNEFELD, KERSTEN, v. KOBELL, LAMPADIUS, OSANN, PETZHOLDT, PLATTNER, REINSCH, SCHULZE, STEINBERG, VOGEL, WERNER.

LEIPZIG 1839.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

JAHRGANG 1839.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1839.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des sechzehnten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

Seite

I.

Ueber die Isomerie.

Vom

Prof. Dr. FRANKENHEIM *).

Herr Prof. Dr. **Frankenheim** theilte in zwei Sitzungen, den 15. Februar und 15. März, einige Untersuchungen über die *Isomerie* mit, deren Inhalt wir in einem von ihm selbst verfassten Auszuge geben wollen:

Die Anzahl der Körper, von denen man zwei oder mehrere isomere Zustände kennt, wird zwar mit jedem Jahre grösser; allein über die Bedingungen, unter welchen die eine oder die andre Form entsteht, und die Umstände, welche ihren Uebergang in einander begleiten, ist man noch im Dunkeln. In dieser Beziehung bieten der Salpeter, das Quecksilberjodid und der Schwefel einige Aufschlüsse dar. Die Beobachtungen am *Salpeter* sind bereits in *Poggendorff's Annalen* erschienen, das Uebrige wird nächstens vollständiger bekannt gemacht werden. *Isomer* will ich hier, vom physikalischen Standpuncte aus, alle Körper nennen, welche bei gleicher elementarer Zusammensetzung eine constante, von dem Einflusse der Wärme auf das specifische Gewicht, den Aggregatzuständen und der *mechanischen* Anordnung der Theile unabhängige Verschiedenheit in ihren Eigenschaften zeigen.

Der *Salpeter* krystallisirt unter gewöhnlichen Umständen in Formen, die sich auf eine dem rhombischen Octaëder des Arragonits sehr nahe stehende Krystallisation zurückführen lassen. Beobachtet man aber eine dünne Schicht einer Salpeterlösung während ihrer Krystallisation unter dem Mikroskop, so sieht man Krystalle in grosser Menge, die fast ohne Aus-

*) Aus dem Jahresbericht der naturwissenschaftlichen Section der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur für das Jahr 1837, mit einigen Bemerkungen und Zusätzen, vom Herrn Verf. mitgetheilt. E.

nahme auf ein Rhomboëder führen, das dem des salpetersauren Natrons fast ganz gleich, also dem des Kalkspathes isomorph ist. Sie sind isolirt, rundum ausgebildet und nur selten und in geringer Anzahl dendritisch gruppirt. Eine ganz andere Beschaffenheit haben die rhombischen oder prismatischen Krystalle. Sie entstehen nur an sehr wenigen Stellen; aber sie haben eine so entschieden dendritische Tendenz, dass sie, einmal entstanden, sich über die ganze Flüssigkeit hin ausdehnen und in kurzer Zeit ein weit grösseres Volumen einnehmen als die zahlreichen und meistens früher gebildeten Rhomboëder. Wo nun die Prismen in die Nähe der Rhomboëder kommen, werden diese zerstört. Sie werden entweder aufgelöst, indem die sie umgebende, vorher gesättigte Flüssigkeit einen Theil ihrer festen Bestandtheile an den prismatischen Salpeterkrystall abtritt und dadurch in den Stand gesetzt wird, wieder etwas von dem rhomboëdrischen, auflöslicheren Salpeter aufzunehmen, so dass die Prismen sich so lange auf Kosten der Rhomboëder vergrössern, bis diese verschwunden sind; oder das Rhomboëder kommt durch eine der Bewegungen, an denen es in einer krystallisirenden Flüssigkeit niemals fehlt, mit einem Prisma in Berührung, zerfällt dann augenblicklich in kleine *prismatische* Krystalle und wächst dann weiter und wirkt auf andere Rhomboëder, als wäre es ursprünglich als Prisma ausgeschieden. Es ist daher selten, dass in einem Tropfen von gewöhnlicher Dicke sich ein Rhomboëder der Zerstörung entzieht, so viele man auch während der Abdampfung sah; ehe er ganz trocken geworden ist, sind alle Rhomboëder zerstört und man sieht nur noch Afterkrystalle des prismatischen Salpeters in der Form des rhomboëdrischen, die gewöhnlich aus einem lokkeren Aggregate feiner Staubtheilchen ohne Zusammenhang bestehen. Ist der Tropfen dagegen sehr flach, so trocknet die Flüssigkeit um die Rhomboëder auf, ehe diese von einem prismatischen Dendriten erreicht werden, und sie erhalten sich dann wochenlang. Sie können mit der Hand und andern festen Körpern berührt werden, ohne sich zu verändern, und zeigen sogar einen der Seitenlinie des Rhombus parallelen Durchgang. Dessen ungeachtet ist ihre Existenz precair; denn oft, wenn sie mit einem festen Körper geritzt werden, und *immer*, wenn man sie mit einem prismatischen Salpeterkrystall berührt, wer-

den sie in die prismatische Art verwandelt. Zwar behalten sie dabei ihre Gestalt, und selbst ihre Durchsichtigkeit wird nur sehr wenig vermindert; aber im Momente der Verwandlung überziehen sie sich mit einem Schleier und verhalten sich nun, in allen Beziehungen, wenn man z. B. etwas gesättigte Salpeterlösung darauf bringt oder sie ganz schwach anfeuchtet, wie prismatischer Salpeter. Dieselbe Wirkung wird auch durch eine hohe Temperatur hervorgebracht; aber eine 110° beträchtlich überschreitende Wärme schadet den Rhomboëdern noch nicht.

Es wurden auch Beobachtungen angestellt über die Bildung von Salpeter aus Salpeterlösungen, denen Säuren, Basen oder Salze, z. B. salpetersaures Natron, beigemengt waren; wo der Salpeter durch Verdampfung, oder wo er durch Abkühlung einer Lösung, oder durch Präcipitation mittelst Alkohol, Kali oder Salpetersäure entstand; bei hoher Temperatur und bei — 9° C.

Kohlensaurer Kalk und *salpetersaures Kali* haben daher eine Isomorphie in beiden Gestalten; die eine Form findet sich *auch bei* dem kohlensauren Baryt, die andre bei dem salpetersauren Natron, wodurch einerseits Natron in die Reihe von Kali, Kalk, Baryt u. s. w., andrerseits Salpetersäure neben die Kohlensäure gestellt wird. Es findet aber der merkwürdige Unterschied zwischen den beiden isomorphen Salzen statt, dass in einer höheren Temperatur der prismatische Arragonit zerstört wird und vermuthlich in den rhomboëdrischen Kalkspath übergeht; bei dem Salpeter dagegen die prismatische Art es ist, welche sich in höherer Temperatur erhält und in welche die rhomboëdrische Form durch Erhitzung übergeht.

Der *Salmiak* hat, wie das Eis und der prismatische Salpeter, eine so starke Neigung zu dendritischen Formen, dass es mir nur unter gewissen Umständen gelungen ist, ihn in Einzelkrystallen zu erhalten. Seine Combinationen, obgleich dem tesseralen Systeme angehörig, sind aber so constant verschieden von den unter ähnlichen Umständen gebildeten des Chlor-Natriums oder -Kaliums, dass man versucht wird, an seiner Isomorphie mit diesen Salzen zu zweifeln.

Wird der Salmiak zwischen zwei Glasplatten, die auf einem Eisenbleche liegen, stark erhitzt, und noch heiss unter

das Mikroskop gebracht, so hat er das Ansehen einer geschmolzenen krystallinischen Masse, deren Form aber, ganz verschieden von der gewöhnlichen, dem zweigliedrigen Systeme anzugehören scheint. Sobald die Temperatur bis auf einen gewissen Grad gesunken ist, werden die Krystalle trübe und gehen dabei wahrscheinlich in die gewöhnliche Art über. Man kann diese Umwandlung der beiden isomeren Salmiakarten so oft wiederholen als man will.

Das *rothe Quecksilberjodid* wird bekanntlich durch Erhitzung gelb, und abgekühlt wieder roth. Man kann es in beiden Farben krystallisirt erlangen. Aus seinen Auflösungen scheidet es sich roth und tetragonal aus, und sublimirt in höherer Temperatur in schönen gelben Krystallen des monoklinischen Systems. Selten sind zwei isomere Körper so scharf von einander getrennt, und kann der Uebergang des einen Zustandes in den andern so deutlich beobachtet werden als hier.

Wenn eine mit *rothen* Krystallen bedeckte Glastafel erwärmt wird, so werden sie bei einer gewissen Temperatur *gelb*, und niemals behielt ein Krystall seine rothe Farbe. Wird dagegen das *gelbe* Salz abgekühlt, so bleiben die Krystalle meistentheils Tage lang gelb, selbst wenn sie mit fremden Körpern berührt werden. Früher oder später fängt die Umwandlung an. Aber so schnell sie im Salpeter ist, so langsam ist sie hier, und es vergehen zuweilen ganze Stunden, ehe die an einem Ende eines kaum $^1/_{100}$ Linie grossen Krystalls begonnene Farbenveränderung sich nach dem andern Ende fortgepflanzt hat. Während dieses Processes sind die beiden Theile des Krystalls, der gelbe und der rothe, in der Regel durch eine gerade, symmetrisch zum Krystall gelegene Linie von einander getrennt.

Gewöhnlich gehören die durch Sublimation entstandenen Krystalle der gelben Art an; bei sehr mässiger Wärme kann man sie jedoch auch roth und tetragonal erlangen. Es ist auch nicht schwer, gelbe After-Krystalle in der Form der rothen und rothe in der Form der gelben zu erhalten.

Wenn man eine mit rothen und gelben Krystallen bedeckte Glasplatte so schwach erwärmt, dass die Krystalle zwar sublimirt werden, aber ihre Farbe nicht verändern, so sieht man auch auf der oberen Platte gelbe und rothe Krystalle durchein-

ander. Da aber die Temperatur selbst auf der unteren Platte nie gross genug war, um die rothen Krystalle gelb zu machen, so musste sie auf der oberen Platte noch niedriger bleiben. Wenn sich daher hier gelbe Krystalle finden, so können sie nur aus den gelben Krystallen der unteren Platte entstanden sein, deren Dämpfe von der unteren Platte aufgestiegen sind und sich auf der oberen niedergeschlagen haben. Aus dieser Beobachtung geht also hervor, dass die der höheren Temperatur angehörige Art des Quecksilberjodids sich nicht nur in niederen Temperaturen *erhalten* kann, wenn sie in einer höheren gebildet ist, sondern sich auch in niederen Temperaturen *bildet*, und dass der Dampf des gelben Jodids von dem des rothen verschieden ist.

Aehnliche Erscheinungen, aber minder ausgezeichnet, bieten auch das *Jodür*, die *Chloride* und das *Oxyd* des Quecksilbers dar. Ich werde sie, nebst einigen hier nicht angeführten Beobachtungen am Jodide, a. e. a. O. bekannt machen.

Von einer andern Seite kann man die Erscheinungen der Isomerie am *Schwefel* untersuchen.

Seine gewöhnliche Krystallform (Sα), wenn er in niedriger Temperatur gebildet wird, ist eine rhombische Pyramide. Geschmolzener Schwefel erstarrt aber, wie Mitscherlich zuerst beobachtet hat, in Krystallen des monoklinischen Systems (Sβ). Diese Form nimmt der Schwefel, wie ich gefunden habe, auch an, wenn er in einer, seinem Schmelzpuncte nahen Temperatur aus seinen Auflösungen präcipitirt oder sublimirt wird; die Krystalle bleiben nachher auch in gewöhnlicher Temperatur lange Zeit unverändert und können unter dem Mikroskope gemessen werden. Die Bedingungen, unter welchen diese beiden Schwefelarten, Sα und Sβ, entstehen und in einander verwandelt werden, übergehe ich hier und beschränke mich auf eine andere Veränderung, welche der Schwefel in hoher Temperatur erleidet.

Eine kleine Quantität Schwefelblumen, auf einer Glasplatte erwärmt, schmilzt zu einem farblosen Tropfen, der sich bis zu seiner Krystallisation, die oft erst nach acht Tagen und Wochen eintritt, nicht verändert. Dasselbe ist bei sublimirten Schwefeltropfen der Fall. Werden aber diese wasserhellen Tropfen allmählig stärker erwärmt, so werden sie bald gelb

und gehen dann durch Grün, das nur vorübergehend ist, in Roth über Dieses wird mit dem Steigen der Temperatur immer dunkler, und bei einer dem Siedpuncte des Schwefels sich nähernden Temperatur wird der Tropfen fast schwarz und undurchsichtig. In einem breiten Tropfen, dessen Theile nicht gleich stark erwärmt worden sind, kann man diese Varietäten gleichzeitig wahrnehmen. Wäre der rothe Schwefel durch eine allmählige und stetige Veränderung des gelben Schwefels entstanden und daher nicht wesentlich von ihm verschieden, so würde der Uebergang zwischen dem gelben und rothen Theile eines Tropfens ganz allmählig sein. Aber diess ist der Fall nicht; beide sind vielmehr, wie bei dem Quecksilberjodid, der rothe und gelbe Theil eines Krystalls, durch eine Linie scharf getrennt, die sich unter dem Mikroskope lange Zeit erhält und selbst nach der Abkühlung noch sichtbar ist. Der gelbe $S\beta$ wird daher wahrscheinlich bei einer gewissen Temperatur zum rothen $S\gamma$, und dieser behält, wie alle unter ähnlichen Umständen entstandene Körper, seinen Zustand auch in der Kälte eine Zeitlang bei. Dass es sich hier um zwei isomere Schwefelarten handelt, wird auch durch die Krystallisation bestätigt. Der aus rothen, gelben und zuweilen auch weissen Theilen bestehende Schwefeltropfen kühlt sich unter dem Mikroskope ab und wird dadurch überschmolzen. Nach einiger Zeit bildet sich ein fester Kern. Dieser setzt sich anfangs in deutlichen Krystallen, später scheinbar amorph über die ganze gleichartige Flüssigkeit hin fort, bis diese vollständig erstarrt ist, geht aber keineswegs immer in die benachbarte Schwefelart über. Diese bleibt daher flüssig, ob sie gleich unmittelbar an festen Schwefel stösst, was nach allen Erfahrungen, welche wir über die Abkühlung einer Flüssigkeit unter ihren Schmelzpunct haben, unmöglich wäre, wenn nicht der flüssige und der feste Schwefel zwei verschiedenen Arten angehörten.

Etwas Analoges habe ich auch an grösseren Mengen Schwefel beobachtet, die, auf 2—300° oder darüber erwärmt, sich an der Luft abkühlten. Die dunkle Farbe, welche er durch die hohe Temperatur erlangt hat, behält er auch nach seiner vollständigen Abkühlung, selbst im Pulver bei. Nach einiger Zeit entstehen auf der Oberfläche hellere Flecke, die sich all-

mählig über die ganze Masse ausbreiten. Die Grenze zwischen dem veränderten und unveränderten Theile des Schwefels ist so scharf, dass sie selbst unter dem Mikroskope als Linie erscheint. Wenn man ein Stück durchbricht, so sieht man, dass die Verwandlung nach innen hin eben so rasch fortschreitet als über die Oberfläche. Im Wasser ist sie eben so schnell als an der Luft; aber in heissem Wasser und überhaupt in höherer Temperatur schreitet sie beträchtlich schneller vor als in kaltem, und wenn die Abkühlung sehr verzögert wird, so ist die Verwandlung schon beendet, ehe der Schwefel ganz erkaltet ist.

Diese Isomerien werden noch durch eine ganz verschiedene Reihe von Beobachtungen bestätigt, nämlich durch die Geschwindigkeit, mit der ein Thermometer, das sich im Centrum eines mit erhitztem Schwefel gefüllten Kolbens befindet, herabsinkt.[1] Dieser Versuch verlangt jedoch einige Sorgfalt. Denn alle Flüssigkeiten sind schlechte Wärmeleiter, und die Wärme pflanzt sich in ihnen fast nur durch Vermischung fort. Je leichtflüssiger sie sind, desto stärker sind die inneren Bewegungen und desto gleichförmiger wird die Temperatur. Der flüssige Schwefel fliesst aber bei keiner Temperatur ganz leicht, und bei gewissen Temperaturen ist er consistenter als Honig. Die Wärme pflanzt sich daher im Schwefel nur sehr langsam fort; sie ist sehr ungleichförmig, und ich habe zuweilen zwischen zwei, nur wenige Linien von einander entfernten, Schichten Unterschiede von 1—200° C. gefunden.

Von einer Temperatur, die in verschiedenen Versuchen von 135—240° variirte, kühlt sich der Schwefel regelmässig bis zu mehreren Graden unter seinen Schmelzpunct ab. Dieser ist nach meinen Versuchen etwas höher als nach der gewöhnlichen Annahme, nämlich 112°,2. Aber alle Flüssigkeiten sind fähig, sich unter ihren Schmelzpunct abzukühlen, und keine im höheren Grade als Schwefel, der sich in kleinen Tropfen wochenlang bei 15° erhält. Er lässt sich daher auch in grösseren Massen, und ohne dass in dem Gesetze der Abkühlung irgend eine Störung wahrgenommen wird, auf 108° und selbst 105° C. abkühlen. Dann fängt er an, unter den gewöhnlichen Erscheinungen zu erstarren; das Thermometer steigt auf 112°, und bleibt hier stationär.

Auch bei einer höheren Wärme als 260° kühlt sich der Schwefel ziemlich regelmässig ab; aber bei dieser Temperatur wurde die Abkühlung in den meisten Versuchen *plötzlich* unterbrochen; das Thermometer blieb stationär, oder oscillirte innerhalb weniger Grade auf und ab, wie in einer erstarrenden Flüssigkeit, und erst nach einigen Minuten fing das Thermometer an, constant zu sinken. Zwar trat auch noch in niedrigeren Temperaturen manche Unregelmässigkeit ein, die Abkühlung war ungleichförmig, in höherer Temperatur zuweilen beträchtlich langsamer als bei 50° tiefer, ja zuweilen unterbrochen. Aber dieses war lange nicht so constant als bei 250 — 260° und immer mit Ungleichförmigkeit in der Temperatur und mit starker Klebrigkeit verbunden. Je länger der Schwefel einer höheren Temperatur ausgesetzt war und je vollkommener er floss, desto regelmässiger war die Abkühlung. Auch bei der Erwärmung sind Erscheinungen vorhanden, welche auf einen, bei jener Temperatur eintretenden, Wärmeprocess deuten. Das Thermometer bleibt, trotz dem, dass man den Schwefel dem Feuer ausgesetzt lässt, lange Zeit stationär und steigt nachher um so rascher. In der Nähe von 250 — 260° absorbirt also der sich erwärmende Schwefel und emittirt der erkaltende eine bedeutende Quantität Wärme, die man mit demselben Rechte *latent* nennen kann, wie die beim Schmelzen gebundene Wärme. Aber diese Wärme ist nicht die Folge von einer Veränderung des Aggregatzustandes; denn der Schwefel ist flüssig ober- und unterhalb jener Temperatur; sondern wir müssen sie der Verwandlung eines Zustandes, $S\beta$, in einen andern, $S\gamma$, also einer Isomerie zuschreiben. Bei 250—260° fängt also der Schwefel an sich zu verwandeln, und wenn man ihn lange Zeit in dieser Temperatur erhält, so wird die Verwandlung vielleicht auch beendigt; aber bei den Bedingungen, unter denen die Versuche angestellt werden, dauert der Uebergang von $S\gamma$ in $S\beta$ auch noch bei niedrigerer Temperatur fort und äussert sich durch eine Verzögerung in den Abkühlungszeiten. Sobald aber der Process vollendet ist, welches sich, wie wir gleich sehen werden, auch in der Klebrigkeit zeigt, sinkt das Thermometer fast so regelmässig wie im Wasser.

Etwas Aehnliches in dem Gange des Thermometers, aber weniger complicirt, hat **Rudberg** vor einigen Jahren bei

Metalllegirungen beobachtet. Homogene Metalle, wie Blei, Zinn, oder die chemische Verbindung von 1 Theile Blei und 3 Theilen Zinn, kühlten sich regelmässig bis zu ihrem Frierpuncte ab und blieben dann stationär, wie jeder frierende Körper. Aber jede andere, nicht chemische Legirung von Blei und Zinn hatte zwei stationäre Temperaturen, die eine war umgefähr bei 180°, dem Schmelzpuncte jener Legirung, die andere lag höher und hing von der Menge Blei oder Zinn ab, die jener Legirung beigemischt war. In hoher Temperatur war es offenbar eine Auflösung von Blei oder Zinn in jener schon bei 180° flüssigen Legirung. Bei einer gewissen Temperatur, die um so höher war, je mehr Blei aufgelöst war, wurde die Lösung gesättigt, das überflüssige Blei sollte sich ausscheiden und die Abkühlung dadurch zwar nicht unterbrochen, aber verzögert werden. Da Rudberg jedoch das Thermometer stationär fand, so hatte sich vermuthlich die Legirung, welche die Rolle des Auflösungsmittels spielt, etwas mit Blei oder Zinn übersättigt. Aus dieser übersättigten Lösung schied sich dann alles Ueberflüssige aus, und so lange dieses währte, konnte die Legirung nicht kälter werden. Nachher kühlte sich die Legirung wieder ab, es schied sich dabei stets Blei oder Zinn aus, bis endlich nichts mehr davon gelöst war, und blos die erstarrende, chemisch als einfach anzusehende Legirung übrig blieb. Der Process ist durchaus dem einer in höherer Temperatur gesättigten Salzlösung ähnlich und nur in dem zufälligen Umstande davon verschieden, dass in der Salzlösung die specifischen Gewichte des Salzes und der zurückbleibenden Lösung so sehr von einander abweichen, dass sich das Salz an den Boden setzt und die Flüssigkeit fast klar zurückbleibt; in den Metalllösungen aber — sogar wenn das specifisch so schwere Quecksilber das Auflösungsmittel ist — der ausgeschiedene feste Bestandtheil dem flüssigen beigemengt bleibt und dem Ganzen eine gallertartige Consistenz giebt. Eine sehr geringe Quantität eines fremden Körpers reicht, wenn er fein vertheilt ist, hin, einem flüssigen fast alle Beweglichkeit zu rauben. Man findet davon bei dem Quecksilber und einigen unorganischen Körpern auffallende Beispiele.

Zwischen dem Verhalten der Legirung und des Schwefels in hohen Temperaturen finden nun freilich wesentliche Un-

terschiede statt, indem der Schwefel ein homogener Körper ist, der sich nicht wie die Legirung in einen festen und einen flüssigen Bestandtheil scheiden kann; aber in einer Beziehung ist Analogie vorhanden: in dem gleichzeitigen Auftreten von latenter Wärme und von Klebrigkeit. Der Schwefel zeigt bekanntlich in höheren Temperaturen eine Veränderung, die bis jetzt ganz isolirt dasteht. Alle andern Flüssigkeiten werden durch Wärme beweglicher, fliessen viel leichter durch enge Röhren, stellen ihr hydrostatisches Gleichgewicht viel rascher her als in niedrigeren Temperaturen. Auch der Schwefel verhält sich anfangs so; aber sobald er bei seiner Erwärmung eine gewisse Grenze überschritten hat, wird er schwerflüssig und dann so klebrig, dass man das Gefäss umstürzen kann, ohne dass er ausfliesst. Bei noch stärkerer Erhitzung nimmt seine Flüssigkeit wieder zu, und in der Nähe seines Siedpunctes ist er so flüssig wie Wasser. Dumas giebt 170° und 210° als die Temperaturen an, wo die Zähigkeit beginnt, und wo sie ihr Maximum erreicht haben soll.

Der *gallertartige* Zustand wird gewöhnlich als eine Mittelstufe zwischen dem festen und flüssigen angesehen. Aber ein schmelzender Körper ist nur sehr selten gallertartig, dieser Uebergang ist vielmehr bei fast allen Körpern so scharf als der Uebergang in den Zustand des Dampfes; so ist's beim Wasser, so beim Schwefel selbst. In einem gallertartigen Körper lässt sich fast ohne Ausnahme ein Gemenge zweier Stoffe nachweisen, entweder eines festen und eines flüssigen, wie bei dem Thone, bei mehreren geronnenen Flüssigkeiten, bei vielen Oelen, Harzen; oder zweier flüssiger Stoffe, wie in einigen Oelen, Quecksilbersalben u. s. w. In den wenigen Fällen, wo man den Mangel an Homogeneïtät nicht unmittelbar erkennen kann, sprechen die chemischen Eigenschaften dafür. Der Schwefel ist aber chemisch identisch, man mag ihn vor, während oder nach der Temperatur der Klebrigkeit analysiren; sie bildet nicht einmal den Uebergang zwischen dem festen und flüssigen Zustande, sondern nimmt einen weiten Raum zwischen zwei flüssigen Zuständen ein.

Was die für die Klebrigkeit des Schwefels angegebenen Temperaturen betrifft, so hat man wahrscheinlich auf die sehr ungleichförmigen Temperaturen, welche sich in einer erwär-

menden Schwefelmasse finden, nicht genug Rücksicht genommen. Der untere Theil des Schwefels, der dem Feuer oder dem Sandbade am nächsten steht, wird roth und klebrig, während der obere Theil noch fest oder eben geschmolzen ist; man erlangt daher, je nachdem man mehr oder weniger stark umrührt oder langsam erhitzt, sehr verschiedene Temperaturen für das Maximum der Klebrigkeit. Ich habe den Schwefel, der bei 170° schon klebrig sein soll, vollkommen flüssig gefunden, als die ganze Masse fast gleichförmig auf 190° bis 200° C. abgekühlt war, und dann wieder, als das Ganze gleichförmig auf 270° stand. Ja ich fand sogar im Schwefel, der eine längere Zeit in sehr hoher Temperatur braun und flüssig gewesen war, dass er sich fast ohne Spur von Klebrigkeit, aber auch ohne Sprung in der Abkühlungszeit bis zu seinem Frierpuncte abkühlen liess. Wenn sich aber der Schwefel langsam abkühlte, so trat die Pause in der Abkühlung und die Klebrigkeit fast gleichzeitig ein, und zwischen einer Unregelmässigkeit in der Abkühlung und der Klebrigkeit fand offenbar ein Zusammenhang statt.

Aus diesen und andern Beobachtungen, die ich hier nicht im Detail mittheilen kann, geht hervor: dass der Schwefel bei einer von 260° nicht sehr entfernten Temperatur in einen andern isomeren Zustand (γ) übergeht, dabei seine Farbe ändert und Wärme latent macht; dass der Sγ aber, wenn er einmal entstanden ist, seinen Zustand auch in niedriger Temperatur nicht gleich ändert, sondern nur allmählig in die Zustände β oder α übergeht; dass dieser Uebergang um so rascher von Statten geht, an je mehr Stellen Sγ mit Sβ in Berührung steht, d. h. je stärker der Schwefel umgerührt wird und je länger er zwar unter 260°, aber immer noch in einer hohen Temperatur verweilt; dass, wo der Schwefel lange Zeit bei etwa 300° war, so dass man ihn als vollständig in den Zustand Sγ verwandelt ansehen kann, er sich bis zu seinem Frierpuncte abkühlen kann, ohne wieder in Sβ überzugehen; und dass endlich die Klebrigkeit nichts ist als das Resultat der Mischung der Schwefelarten Sβ und Sγ, die sich in dieser Beziehung wie heterogene Körper verhalten. Sβ oder Sγ, das letzte selbst in Temperaturen unter 260° allein, sind vollkommen flüssig, aber Sβ und Sγ, durch einander gemengt, sind wie eine Emulsion,

wo zwei Flüssigkeiten, von beinahe gleichem spec. Gew., die sich nicht auflösen, mit einander gemengt sind.

Der Schwefel bietet in hoher Temperatur noch andere seltsame Erscheinungen dar, die ich noch nicht vollständig erklären kann. Selbst bei den reinsten Schwefelblumen, die ich mir verschaffen konnte, und die ohne Rückstand verdampften, wenn man sie mässig erwärmte, bildeten sich bei starker Erhitzung auf der Glasplatte oder im Kolben dunkelbraune mikroskopische Körper, deren Anzahl mit der Erhitzung stieg und besonders zahlreich wurden, wenn man den Schwefel bis zum Abbrennen erhitzte. Ferner entwickelte sich aus den längst geschmolzenen Schwefelblumen eine Menge von Blasen, deren Volumen das des compacten Schwefels weit überstieg. Wie die Blasen der Kohlensäure aus gährenden Körpern, steigen sie theils an die Oberfläche, theils werden sie von der klebrigen Flüssigkeit zurückgehalten. Jene bestehen aus keinem permanenten Gase und sind ganz indifferent auf Pflanzenfarben; diese, die von der Flüssigkeit zurückgehalten waren, wurden von ihr bei der Erkaltung wieder absorbirt, so dass sie spurlos verschwanden. Gewöhnlicher Schwefeldampf, der erst bei 420° dem Druck der Luft das Gleichgewicht hält, kann es nicht gewesen sein, und doch konnte er nicht wohl etwas anderes als Schwefeldampf enthalten. War es vielleicht der Dampf von $S\beta$, der eine höhere Elasticität hat als $S\gamma$, aber in höherer Temperatur in Schwefel $S\gamma$ übergeht? Auch bei dem Quecksilberjodid kann man die Existenz zweier von einander verschiedener Dämpfe nachweisen, und bei den Kohlenwasserstoff-Verbindungen giebt es mehrere isomere Gase und Dämpfe. Das spec. Gew. des Schwefeldampfes gegen Wasserstoff ist bekanntlich 97 statt 32,2, wie man aus seiner Wärmecapacität und der Isomorphie der Schwefelsäure mit der Mangansäure und der Uebermangansäure mit der Ueberchlorsäure hätte erwarten dürfen. Es ist dieses der Dampf von $S\gamma$; der Dampf von $S\alpha$ und $S\beta$ würde wohl ein anderes Resultat geben, wenn man ihn messen könnte; der Schwefel sublimirt 300° unter seinem Siedpuncte, dem Anscheine nach viel leichter als Schwefelsäure, 200° unter dem ihrigen verdampft, so dass man wohl vermuthen darf, dass es nicht dieselben Körper sind, die bei 420° und bei 120° als Schwefeldampf existiren.

Selen verhält sich in mehreren Beziehungen wie Schwefel. Eine *plötzlich* eintretende Farbenveränderung lässt auch bei ihm das Dasein von wenigstens zwei isomeren Zuständen erwarten; aber er ist zu wenig durchsichtig, als dass man die feinen Veränderungen, welche seine Tropfen oder Krystalle durch Temperaturwechsel erleiden, mit dem Mikroskope untersuchen könnte. Mit dem Thermometer würde er wahrscheinlich ähnliche Resultate zeigen wie der Schwefel; aber dazu fehlte es mir an Material. Man kann ihn durch Sublimation und auch durch Abkühlung einer gesättigten Selenlösung in Vitriolöl in Krystallen erhalten — durch Präcipitation der selenhaltigen Säure mit Wasser ist es mir nicht gelungen —; aber die Krystalle haben keine Aehnlichkeit mit dem rhombischen Schwefel, und auch mit dem monoklinischen Schwefel scheint keine Isomorphie stattzufinden, wenn sie auch demselben Systeme angehören sollten.

Nach den bisher angestellten Untersuchungen kann man für die isomeren Körper folgende Gesetze aufstellen:

1) Die isomeren Körper haben verschiedene Schmelz- und *Siedpuncte*; ihre Dämpfe haben in der Regel verschiedene spec. Gewichte (Kohlenwasserstoffe, Schwefel).

2) Sobald die Erwärmung eines der isomeren Körper (A) eine gewisse Grenze (m^0) überschreitet, wird er zerstört und geht in einen andern Zustand (B) über. (Salpeter, Quecksilberjodid, Schwefel, Kohlenwasserstoffe, mehrere Oxyde.)

3) A kann nie in einer höheren Temperatur sein, B aber wohl in einer niederen nicht nur existiren, sondern sogar entstehen. (Arragonit, nach G. Rose's neuen Untersuchungen,*) Salpeter, Quecksilberjodid, Schwefel.) Aber seine Existenz ist precair.

4) Wenn B in einer niederern Temperatur als m^0 von A berührt wird, so verwandelt es sich von dem Berührungspuncte aus in A; aber die Dauer der Umwandlung ist sehr verschieden, bald augenblicklich über grössere Räume (Salpeter), bald braucht sie ganze Stunden, um $1/_{100}$ Linie zurückzulegen (Quecksilberjodid).

*) Diese Abhandlung war schon unter der Presse, als G. Rose's Arbeit über den Arragonit und Kalkspath erschien. Frm.

5) Auch durch Berührung mit fremden Körpern, besonders durch eine starke Erschütterung, durch Ritzen, wird B, wenn seine Temperatur unter m⁰ ist, in A verwandelt, jedoch nicht immer (Salpeter, Quecksilberjodid, Schwefel).

6) Die Verwandlung von A in B ist von Wärme-Entwickelung begleitet (Schwefel, Zirkonerde, Chromoxydul, mehrere antimonsaure Metallsalze).

Der Uebergang von A und B ist also in vielen Beziehungen dem zwischen dem flüssigen und festen Zustande ähnlich. In beiden Fällen ist latente Wärme. Niemals kann ein Körper oberhalb seines Schmelzpunctes fest sein, aber unterhalb seines Schmelzpunctes kann er nicht nur im flüssigen Zustande beharren, sondern, wie ich schon längst gezeigt habe, auch so entstehen. Aber so wie der flüssige Körper von dem festen berührt wird, und auch durch andere Ursachen, erstarrt er augenblicklich. Indessen darf man sich dadurch nicht verleiten lassen, den Unterschied der isomeren Körper in eine Reihe zu stellen mit dem der Aggregat-Zustände, indem man etwa sagte, dass ein Körper verschiedene Zustände annehmen könnte, welche durch die Wärmemenge bedingt werden, einen, wo die Abstossung überwiege (gasig), einen andern, wo zwar Anziehung vorherrsche, aber nach allen Seiten mit gleicher Intensität (flüssig), und endlich mehrere Zustände, wo die Anziehung nach verschiedener Richtung ungleich sei, aber nach verschiedenen Verhältnissen und Symetrien. Diese Ansicht wäre unrichtig, denn es ist beim Schwefel und bei Kohlenwasserstoffen ausgemacht, dass auch Flüssigkeiten einander isomer sein können, und bei dem Quecksilberjodid und vielen aus C, H und O bestehenden Stoffen, dass auch Gase und Dämpfe es sein können, und bei vielen andern Körpern, Schwefel, Arsenik, Phosphor, Quecksilber, ist es sehr wahrscheinlich. *Isomere* Körper sind vielmehr als gänzlich verschiedene Körper anzusehen, die nur in einer Eigenschaft übereinstimmen, und, physikalisch betrachtet, weniger Aehnlichkeit mit einander haben als mehrere isomorphe Körper. Eine stärkere Analogie als mit den Aggregatzuständen haben sie sogar mit den verschiedenen Hydraten eines Salzes, die in ihrer Entstehung und Erhaltung in mehreren Umständen von ähnlichen Ursachen abhängen als die isomeren Körper.

II.

Fortgesetzte chemische Versuche über den diabetischen Harn.

Vom
Prof. HÜNEFELD,
in Greifswald.

Seit meinen früheren Aufsätzen über diabetischen Harn im vorigen und vorvorigen Jahrgange dieses Journals sind wiederum mehrere Fälle von *Diabetes* hier vorgekommen, die ich nicht unbenutzt lassen wollte. Aus dem, was ich in meinem Diarium darüber notirt habe, theile ich nun Folgendes mit:

1) In Bezug auf zwei Fälle von Diabetes insipidus. Der blasse Harn roch ammoniakalisch, reagirte auch alkalisch, entwickelte, mit Säure versetzt, reichlich kohlensaures Gas, zeigte ein spec. Gew. von 1,004, gab, mit etwas frischer Hefe gemengt und den Gährungsbedingungen unterworfen, durchaus kein Zeichen von Gährung, hinterliess nach dem Verdampfen nur sehr wenig Rückstand, dessen Salz-Antheil grösstentheils nur aus Kochsalz, Salmiak und phosphorsaurem Ammoniak bestand. Harnstoff war an dem einen Tage in dem Harn nachzuweisen, an einem andern nicht, und eben so war es mit der Harnsäure. Einigemale enthielt der Harn geringe Mengen von Eiweiss, wurde wenigstens von Salzsäure, Salpetersäure und Quecksilberchlorid getrübt. Es kam auch vor, dass ein Harn gelassen wurde, der frisch zwar nicht alkalisch reagirte, vielmehr schwach sauer war, die alkalische Reaction aber gewann, nachdem er eine bis drei Stunden gestanden hatte, an der Sonne merklich Luftblasen entwickelte, dann beim Schütteln schäumte, übrigens merkbare Antheile von Eiweissstoff nicht enthielt. Der mit Salzsäure destillirte Harn gab ein Destillat von urinös-säuerlichem Geruch, schwach saurer Reaction, welches von Quecksilberoxydulnitrat weisslich getrübt wurde, Silbernitrat aber nicht fällte. Der mit Kalk versetzte Rückstand in der Retorte entwickelte reichlich Ammoniak.

Es wurde gesunder Harn so weit mit reinem Wasser verdünnt, dass er etwa das spec. Gewicht des in Rede stehenden Harns von *diabetes insipidus* erhielt, und unter gleichen Umständen mit diesem hingestellt, um zu sehen, ob der Uebergang des Harnstoffes in kohlensaures Ammoniak in sehr verdünntem Harn, wie

oben, schnell erfolge: es geschah nicht. Der Arzt des *Diabetes insipidus*-Patienten hatte die Güte, dem eben gelassenen Harne sogleich ein Loth Aether zuzusetzen und damit verschlossen mir zu senden. Der Harn enthielt dennoch reichlich genug kohlensaures Ammoniak, so dass er, mit Salzsäure versetzt, stark aufbrauste und dabei mehr Kohlensäure entwickelte, als aus dem präexistirenden kohlensauren Ammoniak füglich sich entbinden konnte. Bisweilen entwickelte der frisch gelassene Harn bei der Erhitzung wirklich kohlensaures Gas, bisweilen auch nicht, und in der Regel enthielt er so wenig Erdsalze, dass Ammoniak nur eine unbedeutende Trübung verursachte, dagegen gab er, mit Magnesiasulfat und Ammoniak versetzt, oft eben so viel, sogar oft mehr Ammoniak-Talkphosphat als der gesunde Harn. An andern Tagen war wiederum ein Harn gelassen worden, der nur eine sehr geringe Quantität phosphorsaures Salz und das Ammoniak nur im salzsauren Zustande enthielt. Eine grössere Portion des zu verschiedenen Zeiten gelieferten fraglichen Harns wurde mit Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade beinahe bis zur Trockne destillirt; das säuerlich-urinös riechende Destillat wurde mit Barytwasser versetzt, darauf im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Phosphorsäure versetzt, welche den Geruch des mit Säure versetzten Harns und zugleich den alter Butter entwickelte, und hierauf im Wasserbade destillirt. Das eben so riechende Destillat war farblos, reagirte sauer, fällte nicht Chlorbaryum, trübte sehr schwach Silbernitrat, fällte aber Quecksilberoxydulnitrat weiss. Beim Erhitzen löste sich das Gefällte wieder auf, gab keine Reaction von Ameisensäure. Es wurde nun noch mit Silberoxydcarbonat versetzt, damit erhitzt, dann filtrirt und mit Weinsteinsäure destillirt; das sauer reagirende Destillat hatte den oben angegebenen Geruch, reagirte aber nun nicht mehr auf Quecksilberoxydulnitrat. Ich kann es nur als eine Vermuthung hinstellen, dass die flüchtige Substanz Buttersäure oder dieser Aehnliches war, welcher in jenem Falle eine Spur Salzsäure anhing, die das Quecksilberoxydulnitrat noch fällte. Ein Theil des fraglichen Harns war auf einer flachen Glasschale langsam evaporirt worden; in dem leicht zerfliesslichen Rückstande zeigten sich cubische Krystalle, die Kochsalz waren; der eingeäscherte Theil des Harnes hinterliess auch fast nur Kochsalz.

Nach einer Pause von einem Monat untersuchte ich den

Harn der *Diabetes insipidus*-Patienten von Neuem: das spec. Gew. war 1,0039, der Harn reagirte schwach sauer, blieb beim Stehen klar, entwickelte beim Verdampfen den Geruch der warmen Milch oder wenigstens einen dem sehr ähnlichen, hinterliess wenig Festes, enthielt keine Spur Eiweiss, wurde von Eisenchlorid stark bräunlich-roth gefärbt und stark gefällt. Mit Hefe geprüft, zeigte der Harn keine Spur von Zucker, auch konnte daraus kein Harnstoff erhalten werden, dagegen entwikkelte das Evaporat, mit Kalk versetzt, sogleich stark Ammoniak. Ein anderer Theil desselben Harnes hatte längere Zeit in einer nicht ganz erfüllten Flasche gestanden; der Geruch desselben war nicht der des verdünnten, faulig gewordenen gesunden Harns, sondern mehr ein solcher, den man als multrig bezeichnet, er hatte eine weisse, schneeige Substanz theils als Niederschlag theils als Rahm ausgeschieden, deren Qualität mir zweifelhaft geblieben ist (vielleicht eine aus zersetztem Eiweissstoff erzeugte Ferment-Substanz, vgl. *Quevenne, üb. diabetisches Ferment, dies. Journ. XIV. 307*); er enthielt zweifach kohlensaures Ammoniak, denn er färbte das Irispigment nur in's Bläuliche, durchaus nicht grünlich, während fauliger gesunder Harn so wie Ammoniakcarbonat und Sesquicarbonat dieses Pigment grünlich färbt. Wurde der besagte Harn erhitzt, so entwickelte er zunächst reichlich Kohlensäure, dann kohlensaures Ammoniak; mit Weingeist reichlich versetzt und erhitzt, brauste er sehr merklich, entwickelte reichlich kohlensaures und dann einfach kohlensaures Ammoniak (vgl. meinen Aufsatz *über das Verhalten des käuflichen kohlensauren Ammoniaks zu Weingeist, d. Journ. VII. 25.*). Ein anderer *Diabetes insipidus*-Harn, welcher ein spec. Gew. von 1,0039 — 1,004 hatte, reagirte zuerst schwach sauer, wurde aber bald so verändert, dass er beim Schütteln schäumte, und enthielt dann merklich kohlensaures Ammoniak, wahrscheinlich Bicarbonat; ich habe vergessen, diess näher zu prüfen. Eisenchlorid trübte diesen Harn sehr reichlich und verursachte den Absatz eines rostfarbenen Rahms und Niederschlags, eine Reaction, die sich auch bei vielen anderen *Diabetes insipidus*-Harnen von verschiedenen Tagen gezeigt hatte. Der Niederschlag wurde gut ausgewaschen, in destillirtem Wasser aufgeschlämmt, mit Schwefelwasserstoff im Ueberschuss behandelt, das Schwefeleisen schnell abfiltrirt, das Filtrat ein Weil-

chen mit kohlensaurem Baryt erhitzt und nun wieder filtrirt und durch Verdampfen concentrirt. Die etwas gelbliche geschmacklose Flüssigkeit fällte das Eisensalz, wie angegeben. Die fragliche Substanz verhielt sich wie ein Extractivstoff eigenthümlicher Art, der aber auch im gesunden Harn vorkommt, obschon weniger reichlich, sich aber im vollkommen mellit-diabetischen Zustande nicht findet und nur erst auf dem Wege der Besserung erscheint. Vgl. m. letzten Aufsatz über diabetischen Harn. Für die mikroskopische Beobachtung der Salze des Harns ist es ein sehr zu empfehlender Handgriff, den durch Evaporiren auf einer sehr flachen Schale an der Luft concentrirten Harn zwischen zwei $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Lin. abstehenden Glasplatten zu verlacken, so dass an einer Stelle eine kleine Oeffnung bleibt, und diese Platten unter eine Glocke oder in ein Gefäss zu legen, in welchem sich trockener salzsaurer Kalk befindet, und dann nach einiger Zeit die krystallinischen Ausscheidungen zu beobachten. Es ist schon, in Bezug auf Frankenheim's Untersuchung der Krystallisation in grösserer Abhängigkeit von der Adhäsion, s. *Pogg. Ann. 37*, bei einfachen Salzlösungen wesentlich, die mikroskopischen Krystall-Proben bei möglichst gleichen äusseren Umständen anzustellen, ganz besonders aber bei zusammengesetzten und mit organischen Stoffen gemengten Salzlösungen; denn sonst werden die Angaben sehr verschieden lauten. Einen besonderen Aufsatz hierüber behalte ich mir für die Zukunft vor. Der auf jene Weise mikroskopisch beobachtete *Diabetes insipidus*-Harn zeigte Ausscheidungen von cubischen Chlornatrium- und Chlorkaliumkrystallen, farnkrautförmigen phosphorsauren Ammoniak-Natron-Krystallen und Krystallen von milchsaurem Ammoniak. Dieses Salz wurde erkannt durch Betupfung der Krystalle mit Eisenchloridauflösung, worauf sie merklich bräunlich-roth wurden, mit Kalk und durch Vergleichung mit Krystallen von milchsaurem Ammoniak.

Ein anderer Antheil des in Rede stehenden Harns wurde evaporirt, der geringe Rückstand durch Wasser in einen unauflöslichen und auflöslichen Theil geschieden, letzterer mit Salpetersäure versetzt und diese Flüssigkeit auf einer breiten Glasplatte vertheilt, allmählig in einem trocknen und nur mässig hellen Raum verdampft; es bildeten sich weisse, sehr lange Nadeln, die, auf Platinblech geglüht, Kali hinterliessen und sich auch zu entscheidenden Reagentien des Kali's (Weinsteinsäure, Pla-

tinchlorid) wie salpetersaures Kali verhielten. Als ich von diesem Versuche aus die Salzmasse des Rückstandes des insipid-diabetischen Harnes näher untersuchte, fand ich verhältnissmässig viel Kalisalz darin; wahrscheinlich ist es milchsaures, was mit der Salpetersäure Salpeter gab, aber ein grosser Theil der cubischen Salzkrystalle war salzsaures Kali, vielleicht der ganze Antheil. Nach einer Zwischenzeit von einem Monat wurde der insipid-diabetische Harn desselben Kranken wieder untersucht: er hatte noch dasselbe spec. Gew., reagirte schwach sauer, enthielt dieselben Salze, sehr geringe Quantitäten Harnsäure und etwas Harnstoff. Um Harnstoff sicher, schnell und auch bei sehr kleinen Mengen entschieden darzulegen, lasse man den Harn auf einer Glasplatte mit einem Lackrande an der Luft verdampfen, betröpfle die Flüssigkeit dann mit Salpetersäure, lege sie auf mit Aether benetzte oder mit Salpeter- und Salmiakpulver bestreute und dann mit Wasser befeuchtete Baumwolle und blase dann mit einem Handblasebalg darüber; es werden sich dann sehr bald, gewöhnlich sofort, concentrisch-strahlige runde Häufchen von salpetersaurem Harnstoff bilden; war die Flüssigkeitsschicht nur *sehr dünn*, so ist die Krystallisation dendritisch oder moosförmig. Wenigstens bei sehr geringen Mengen Harnstoff ist die Abkühlung wesentlich. Nach diesen und früheren Untersuchungen von Anderen scheint der insipid-diabetische Harn keine auffallende qualitative Veränderung in seiner Gemengtheit darzubieten und im Wesentlichen nur ein sehr verdünnter normaler Harn zu sein. L. Gmelin (s. *dess. Chemie II, 2, 1416*) führt vom *Diabetes insipidus*-Harn (nach Bostock [a]), Chevallier [b]) und Barruel [c]) noch Folgendes an: a) Lässt beim Abdampfen 2 p.C. trocknen Rückstand, welcher zur Hälfte aus phosphorsaurem Kalk, zur Hälfte aus Harnstoff, thierischer Materie, löslichem phosphorsaurem Salz und aus wenig salzsauren Salzen besteht. b) Wasserhell, von schwachem Harngeruch, hält viel Eiweissstoff und Kochsalz mit einer Spur Harnstoff; hält keinen Zucker, selbst wenn der Kranke täglich 125—250 Grammen Zucker erhält. c) Wasserhell, bis auf einige zarte Schleimflocken, riecht schwach nach Harn, schmeckt schwach salzig, nicht süss, röthet Lackmus; setzt beim Kochen viel Eiweissflocken ab, hält Harnstoff, Kochsalz, phosphorsauren Kalk und die übrigen Salze, wie gesunder Harn; hält keine Harnsäure,

dagegen 5,5 Zucker, dessen Geschmack durch die Salze versteckt war, und geht mit Hefe in Weingährung über. Diesen letzteren Harn muss man doch wohl entschieden zu den zuckerdiabetischen rechnen: ich habe in den verschiedenen Urinen von *Diabetes insipidus* keine Spur von Zucker finden können, auch bei den zu meiner Untersuchung gekommenen Fällen von *Diabetes mellitus* keinen Uebergang in *insipidus* beobachtet, obschon es schwierig ist, den letzteren Zustand immer genau genug zu constatiren. Bouchardat lehrt ganz neuerlich *), dass die „geschmacklose Varietät" des *Diabetes* ebenfalls einen zuckerhaltigen Harn gebe, der daraus dargestellte Zucker sei geschmacklos, werde aber durch Schwefelsäure in süssen Zucker verwandelt und habe dann ganz dieselbe Zusammensetzung wie der süsse Harnzucker und der Stärkezucker. Als mir diese Notiz zu Gesicht kam, dampfte ich die (durch Aetherzusatz vor Verderbniss gesicherten) Vorräthe von *Diabet. insipid.* im Wasserbade ab, digerirte darauf den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure so vorsichtig wie möglich, konnte aber durchaus keine Bildung von Zukker wahrnehmen. Auch zeigte das Harnevaporat, mit verdünnter Schwefelsäure geprüft, nach Runge's Vorschrift (*Pogg. Ann. 1838. 2.*) keine Reaction von Zucker oder zuckerähnlichen Stoffen. Verschiedene bezügliche Bemerkungen und Folgerungen werde ich mir bis zum Schlusse dieser Abhandlung vorbehalten.

2) *Fortgesetzte Versuche in Bezug auf den Diabetes mellitus-Harn.* Im vergangenen Jahre wurde ein an *Diabetes mellitus* leidender Patient, ein Candidat der Theologie, in die hiesige Universitätsklinik aufgenommen, und von dem Director der Anstalt, Hrn. G. M. R. Prof. Berndt, wurde mir dann und wann, besonders bei merklicheren Aenderungen des Krankheitszustandes, Harn zur Untersuchung gesendet. Es war so eingerichtet worden, dass dem eben gelassenen Harn sofort ein wenig Aether zugesetzt wurde, damit der Harn sich unzersetzt erhalte; der Aetherzusatz hatte sich als ein vortreffliches Conservationsmittel in besonderen Versuchen bewährt, so dass ich ihm den Vorzug gebe vor dem Kreosot, was ich früher dazu empfahl. *1ste Sendung.* Merklich saure Reaction, 1,036 spec. Gew.; für sich

*) *Compt. rend. 1838. No. II.* Ph. Centr. Bl. 1838. S. 383.

und auch unter Zusatz von Salpetersäure, Quecksilberchlorid, Chromsäure erhitzt, zeigte er keine Trübung, keinen Eiweissgehalt; mit Eisenchlorid versetzt, erlitt er eine allmählig entstehende schwache Trübung, nachdem er im ersten Augenblick flüchtig geröthet worden war. Mit geringer Menge Salzsäure versetzt, entwickelte der Harn einen eigenthümlichen Geruch, dem von erhitzten Molken ähnlich, sehr ähnlich dem eigenthümlichen süsslich-säuerlichen Halitus der Haut und des Mundes leicht fiebernder Kinder; und diesen Geruch muss ich nach allen bisherigen Untersuchungen zu den am meisten charakterisirenden Zeichen des mellit-diabetischen Harnes zählen, da der gesunde und auch der insipid-diabetische Harn ihn durchaus nicht giebt, sondern aus diesen Harnen die Salzsäure (oder eine andere Säure) einen eigenthümlichen, streng-urinösen giebt, den Geruch, welchen der eben gelassene Morgen-Harn hat, wenn man an katarrhalisch-fiebrigem Zustande loborirt und den Harn als scharf und brennend, nach dem Gefühl in der Harnröhre, bezeichnet. Die Salzsäure färbte den Harn nach einigem Stehen schwach amethystfarben und verursachte den Absatz von einigen *wenigen* Krystallen von saurem harnsaurem Natron. Der verdampfte Harn gab 10,1 p. C. Rückstand, welcher wie Syrup roch und wie salzhaltender Syrup schmeckte. Die Gemengtheile dieses Syrups waren so, wie ich es früher gefunden hatte. Ich will hier gleich bemerken, dass ich die gesammten Evaporations-Rückstände während der Untersuchungszeit (vom Oct. 1837 bis Jun. 1838) sammelte, um darlegen zu können, ob Harnbenzoësäure ein constanter Bestandtheil des diabetischen Harnes sei oder nicht; Lehmann hat bekanntlich angegeben *), dass sie hier vorkomme: ich konnte keine Spur davon auffinden und muss daher bemerken, dass die Substanz, von welcher aus ich zur Bestätigung jener Angabe geneigt war, wahrscheinlich saures milchsaures Ammoniak oder saurer milchsaurer Harnstoff war **).

2te Sendung, den 16. Nov. 1837. Der Harn reagirte auffallend sauer, hatte schon an sich sehr merklich jenen Fiebergeruch, besonders stark mit Salzsäure versetzt; Eiweissstoff enthielt er nicht; Eisenchlorid trübte ihn stark und bewirkte einen

*) S. d. J. VI. 3.

**) Vgl. dies. Journ. Bd. XIV. 500, die Angabe von Cap und Henry.

schmuzig-gelben oder auch grauröthlich-gelben Niederschlag, von dem weiterhin näher die Rede sein wird. Der mit Kalkpulver versetzte Harn entwickelte reichlich Ammoniakdunst, stärker als der gesunde; von Harnstoff fand sich keine Spur, auch gab er, mit Salzsäure versetzt, längere Zeit hingestellt, keine Ausscheidung von saurem Urat. Sonst verhielt er sich wie der vorige. Das enghalsige Gläschen, in welchem das spec. Gew. bestimmt worden, war mehrere Tage hindurch auf der Wage offen stehen geblieben: hier war der Harn ammoniakalisch geworden, dagegen der in einem weiten Glase befindliche offen stehende stärker sauer, ohne dass dieser Säuerung Gährungs-Effervescenz vorausgegangen war (s. weiter unten); auch zeigte dieser Antheil, verdampft, noch denselben Grad der Süssigkeit. Seit einigen Wochen war Kreosot (ausser einigen anderen Heilmitteln und mässigem Fleisch-Regimen) gebraucht worden. Die Quantität des Harnes war durch das Kreosot sehr bald zur normalen zurückgebracht worden, mit demselben Glück nicht sogleich die Qualität des Harns, obschon der Zuckergehalt desselben von Tage zu Tage abnahm. *3te Sendung*, den 24. Nov. Das spec. Gew. war dasselbe geblieben, der Evaporations-Rückstand schmeckte nicht mehr süsslich, sondern fade-urinös-salzig, entwickelte mit Kalkpulver reichlich Ammoniak, enthielt 2—2½ p.C. Harnstoff und noch etwas gährungsfähigen Zucker, durch Hefe geprüft. Es war inzwischen eine grosse Flasche, in welcher sich einige Unzen Aether befanden, in's Lazareth gesandt worden. Als sie mit frisch gelassenem diabetischen Morgen-Harn gefüllt worden war, wurde sie verkorkt und mit Blase verbunden abgeliefert. Die Flasche wurde auf den Herd des Laboratoriums gestellt, wo die Temperatur zwischen + 2° und 8° R. wechselte; als sie am anderen Tage geöffnet wurde, damit ein Theil des Inhalts verdampft werde, effervescirte die Flüssigkeit mit der Gewalt eines stark moussirenden Getränkes; die noch bis ⅔ gefüllte Flache wurde wieder verschlossen: nach anderthalb Tagen zersprang sie mit heftigem Knall. Etwas von dem Harn, schwach erhitzt, um die adhärirende Kohlensäure zu vertreiben, reagirte nun alkalisch und roch deutlich nach Ammoniak, brauste, mit Säure versetzt, entwickelte mit Aetzkalk reichlich Ammoniak; mit Weingeist destillirt, ging kohlensaures Ammoniak über. *4te Sendung*, den 10. Januar 1838. Das spec. Gew. war noch 1,040; der Rückstand nach dem Eindampfen

war syrupartig von Ansehen und Geruch, schmeckte aber nicht süss, sondern stark salzig, entwickelte, mit Kali versetzt, Ammoniak, gab bei der zersetzenden Erhitzung an einem Glasstabe wenig thierischen Geruch. Der Harn wurde beim Erhitzen bald alkalisch, schäumte, mit Salzsäure versetzt, merklich, besonders beim Erhitzen, entwickelte dabei einen fast normalen Harngeruch und wurde röthlich gefärbt. Chloreisen trübte den Harn stark unter Absetzung eines graugelben Niederschlags. Ein Theil des syrupdicken nur gelblich gefärbten Evaporations-Rückstandes wurde mit Weingeist in einen auflöslichen a) und einen unauflöslichen b) Antheil geschieden: a) verdampft, in Wasser aufgelöst und mit Hefe versetzt, zeigte durch eine schwache Gährung einen nur sehr geringen Zuckergehalt, reagirte sauer und wurde, mit Wasser verdünnt und hingestellt, noch stärker sauer; mit Eisenchlorid versetzt, wurde die wässrige Auflösung von a) stark gefällt; an einem Glasstabe zersetzend erhitzt, entwickelte a) nur einen sehr schwachen thierischen brenzlichen Geruch. Der Rückstand b) enthielt grösstentheils Kochsalz, phosphorsaures Natron, sehr wenig Harnsäure und nur Spuren von *Kalksalzen*, ausserdem etwas Schleim und eine Substanz, die *ich nur* für Speichelstoff halten konnte. Die wässrige Auflösung von b) färbte Eisenchlorid etwas röthlich. Ein anderer Theil des syrupdicken Evaporations-Rückstandes wurde mit Salpetersäure auf die obige Weise auf Harnstoff geprüft: es zeigte sich, dass davon ein geringer Theil vorhanden war. *5te Sendung*, den 20. März 1838. Das spec. Gew. war noch immer 1,040 oder 1,039, der Harn reagirte sauer; evaporirt, schmeckte er süss und verhielt sich wie ein gewöhnlicher *Diabetes mellitus*-Harn. *6te Sendung*, den 26. März. Es war mehrere Tage eine strenge Fleischdiät beobachtet und als Arzneimittel waren *Morphium aceticum*, *Cuprum sulphuricum*, *Kali sulphuratum* gebraucht worden: der Harn hatte ein spec. Gew. von 1,039, roch stark wie fauliger Pferdeharn, war trübe, reagirte alkalisch durch kohlensaures Ammoniak, brauste mit Säuren, setzte nach längerem Stehen einen krystallinischen weissen Niederschlag ab, welcher grösstentheils kohlensaure Ammoniak-Talkerde war; die schmierige weissliche Masse, welche sich auf diesen krystallinischen Niederschlag setzte, bestand aus etwas Harnschleim, Spuren von Harnsäure, phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde und

etwas phosphorsaurem Kalk. Der mit Salzsäure versetzte Harn färbte sich bei längerem Stehen nicht und setzte keine Harnsäure oder vielmehr saures harnsaures Ammoniak ab. Harnstoff war auch nicht zugegen; er schien gänzlich in kohlensaures Ammoniak verwandelt worden zu sein, was den Zustand des Einfachcarbonats hatte, da der mit Alkohol reichlich versetzte Harn auch beim Erhitzen bis 80° R. keine Kohlensäure entwikkelte. Mit Eisenchlorid, wenn es reichlich hinzugesetzt wurde, so dass die dadurch bewirkte Trübung wieder aufgelöst wurde, färbte sich der Harn bräunlich-roth. Das Evaporat des Harnes, welches nur salzig, nicht süss schmeckte, wurde mit Hefe und Wasser versetzt und bei 30° R. hingestellt: der Harn enthielt noch Zucker. Der bis zu $\frac{1}{10}$ im Wasserbade verdampfte Harn zeigte eine auffallende Viscosität; er wurde mit Weingeist versetzt, welcher einen mässig starken, gelblich-weissen Niederschlag bewirkte; dieser abfiltrirt, mit Wasser leise abgespült, in Wasser aufgelöst, reagirte schwach alkalisch (wohl von anhängendem kohlensauren Ammoniak). Eisenchlorid fällte er reichlich und schmuzig-gelbweiss, Silbernitrat ähnlich, Quecksilberchlorid wenig, Quecksilberoxydulnitrat sehr reichlich und schmuzig-gelbweiss.

Die Fleischdiät, verbunden mit den oben genannten Arzneimitteln, hatte die anomale Quantität des Harnes auf die normale zurückgeführt; sie wurde weiterhin mit der Consequenz fortgesetzt, dass man auch die Milch, welche mit Bouillon als Getränk gegeben wurde, vermied, weil möglicherweise eine Umbildung des Milchzuckers in Zucker im thierischen Organismus stattfinden dürfte. Es gelangte nun die *7te Sendung*, den 3. April 1838, zu meiner Untersuchung. Der Harn reagirte sauer, sah ganz klar aus und roch bei gewöhnlicher Temperatur fast wie gesunder, als er aber evaporirt wurde, entwickelte sich neben dem Harngeruch des gesunden Harnes jener eigenthümliche, brenzessig ähnliche Geruch, obschon nur schwach. Wohl 20—30 Mal habe ich etwas diabetischen Harn über der Weingeistlampe in meinem Zimmer evaporirt, ohne dass mir dabei der Geruch des Harnes (des sauer reagirenden) besonders unangenehm war, oder gar eine Nausea in mir bewirkte; mit dem in Rede stehenden Harn war diess so der Fall, dass die Wirkung bis zum beginnenden Erbrechen kam. Die Gährungsprobe zeigte noch

Zucker im Harn und der Versuch mit Salpetersäure eine geringe Menge Harnstoff an. Eisenchlorid fällte den Harn sehr reichlich und schmuzig-gelb (lehmfarben), ohne ihn aber zu röthen. Mit Salzsäure versetzt, hingestellt, hatte sich nach mehreren Tagen kein Urat abgesondert.

Die angegebene rein thierische Diät wurde fortgesetzt, der Kranke streng bewacht, damit er nichts Vegetabilisches zu sich nehme. *8te Sendung*, den 22. April. Der sauer reagirende Harn verhielt sich nun fast wie gesunder; die Untersuchung auf Zukker zeigte dessen gänzliche Abwesenheit; Salpetersäure fällte aus dem concentrirten Harn reichlich Harnstoff; Salzsäure schied nach einigen Tagen Stehens fast eben so viel Urat ab wie aus gesundem Harn, aber das Eisenchlorid oder Eisenoxydsulfat fällte den Harn noch reichlich (s. oben) und färbte ihn bei stärkerem Zusatz des Mittels bräunlich-roth, auch entwickelte sich beim schwachen Erhitzen des mit Säure versetzten Harnes jener eigenthümliche Fieber- oder richtiger brenzessigartige Geruch, und bei der zersetzenden Erhitzung an einem Glasstabe entband sich neben dem brenzharnigen Geruch auch noch ein süsslicher, *syrup*- oder honigartiger.

Der Patient hatte sich seit der consequenten Fleischdiät bedeutend gebessert und wurde im Mai in zufriedenstellendem Zustande aus der Klinik entlassen. Aber schon im Juni kehrte er wieder von seinem Aufenthalt auf dem Lande in die Klinik zurück, an grosser Entkräftung leidend, an der er auch bald darauf starb. Bei der Obduction fand man nichts Auffallendes, jedoch ein mit einer fauligen Flüssigkeit erfülltes Lungen-Geschwür; die Leiche soll nicht ganz den gewöhnlichen Fäulnissgeruch, sondern auch einen süsslich-säuerlichen exhalirt haben. Der Hr. G. R. Berndt hatte die Güte, mir die Galle, den in der Blase restirenden Harn, den *liq. pericardii* und jene Flüssigkeit des Geschwüres zu übersenden. Also *9te Sendung*, Juni. *Harn, Herzbeutelflüssigkeit, Lungengeschwürflüssigkeit und Galle eines verstorbenen Diabetes mellitus-Patienten.* Der *Harn* reagirte sauer, obschon er etwas faulig roch, was aber wohl nur von der schon etwas faulig gewordenen Umgebung der Harnblase herrührte; mit Eisenchlorid gab er die bekannte Reaction, obschon schwächer als in den früheren Versuchen; mit Salzsäure versetzt, färbte er sich nicht, entwickelte theils Harn-, theils brenzessigartigen Geruch; Sal-

petersäure schied aus dem evaporirten Harne keine Spur Harnstoff; Aetzkalk entband aus dem Harn eine merkliche Menge Ammoniak. Der Geruch des bis zur Syrupsconsistenz eingedampften Harnes war schwach syrupartig, der der pyrochemischen Probe (Erhitzung an einem Glasstabe) nur wenig thierisch, etwa dem des verbrannt werdenden Klebers ähnlich. Die *Herzbeutelflüssigkeit* wurde mit Weingeist versetzt, bis zum Kochen erhitzt und filtrirt; das Filtrat reagirte schwach sauer, fällte Eisenchlorid nicht, wurde aber damit bräunlich-roth; mit frischer Hefe versetzt, zeigte sich keine Spur von Gährung, auch andere Prüfungen auf Zucker (vgl. die früheren Aufsätze) zeigten keine Spur Zucker. Auch die *Lungengeschwürflüssigkeit* zeigte, auf ähnliche Weise geprüft, nichts Auffallendes. Dagegen war die *Galle* nicht wie sie sein sollte. Sie sah gelblich-braun wie gewöhnlich aus, roch schwach faulig, schmeckte nicht im geringsten süss, sondern mässig bitter; sie enthielt, nach L. Gmelin's Anweisung auf Picromel geprüft, keine Spur davon; sie war also in dieser Beziehung der Schweinegalle sehr ähnlich, welcher das Picromel fehlt (ob immer? ist noch die Frage), doch wird diese Galle durch Säuren dottergelb gefällt, während jene schmuzig-weiss bis schmuzig-gelb präcipitirt wurde. Dieser Gegenstand schien mir zu wichtig, um ihn nicht weiter zu verfolgen. Ich suchte noch verschiedene menschliche Gallen zu erhalten, damit ich sie mit jenen vergleiche; es starben in der Universitätsklinik zwei männliche Individuen an der Phthisis bald hintereinander: von diesen erhielt ich die Galle; sie enthielt Picromel. Da ich verschiedene Hunde-Gallen, Kaninchen-Gallen und den Gallenblasen-Inhalt von einem zur Hälfte ausgetragenen Kuhfötus aufgehoben hatte, so untersuchte ich auch diese zum Vergleich. Die letztere Flüssigkeit glich einem schwach gelblich gefärbten Schleim, schmeckte weder süss noch bitter, reagirte schwach sauer und enthielt keinen eigentlichen Gallenbestandtheil, weder Picromel noch Gallenharz u. a. m. Die zwei Kaninchengallen, welche ich zur Untersuchung hatte, schmeckten mässig bitter, enthielten kein Picromel; unter den drei Hundegallen enthielten zwei Picromel, eine aber nichts davon; die Galle eines noch saugenden Hundes, welcher durch Coniïn vergiftet worden war, schmeckte mehr süss als bitter und enthielt reichlich Picromel. Durch mikroskopische Beobachtung wurde entschieden, dass die

picromellosen Gallen, auf einer Glasplatte eingetrocknet, keine Kügelchen zeigten, wohl aber die picromelhaltigen. So zeigt namentlich die picromellose Schweinegalle nur feine membranöse Theilchen von nicht bestimmter Form. — Durch diese Thatsachen wurde mir meine frühere Ansicht über den *Diabetes mellitus* noch wahrscheinlicher, nämlich, dass das Picromel wahrscheinlich keine einfache organische Substanz, sondern vielmehr wohl eine mit den übrigen Bestandtheilen der Galle innig gemengte und von denselben sehr schwierig ganz rein abscheidbare zuckrige Substanz, vielleicht Krümelzucker selbst sei, dass die materielle Störung des *diabetes-mellit*ischen Zustandes darin liege, dass *der* Zucker, *welchen* wir im Verdauungsapparat bilden und in das Blut aufnehmen, nicht zur Gallen- oder richtiger zur Picromel-Bildung verwendet, sondern mit den Harnbestandtheilen unbenutzt ausgeleert, so dass also eine picromellose und also anormale, zur Verdauung nicht gehörig geeignete Galle abgesondert werde *). Dieses ist der eine Theil des Materiellen der Krankheit (dessen *primum movens* in gestörter Nervenaction gesucht werden muss), der andere besteht nach meiner Ansicht darin, dass *die* in der Blutbereitung restirende excrementitielle ammoniakalische Masse, welche im normalen Zustande als Harnstoff abgeschieden wird, zu diesem Mischungszustande nicht oder nur theilweise gelangt, sondern nur zu dem des cyansauren Ammoniaks (s. weiter unten). Verhält es sich mit dem Picromel also, so dürfte man hoffen, dass es unter den Heilmitteln des *Diabetes mellitus* eine sehr wichtige Rolle spielen dürfte. Leider ist gegenwärtig kein *Diabetes mellitus*-Patient hier; ich würde sonst die therapeutische Anwendung des Picromels, von dem ich mit Bestimmtheit glaube, dass es ein sehr wichtiges Arzneimittel in Krankheiten der Verdauungsapparate werden möge, nicht gern Anderen überlassen **). Um diese Ideen immer weiter zu prüfen, stellte ich folgende Versuche an: 1) Ich unterwarf eine concentrirtere Lösung von Picromel, welches aus

*) Lecanu hat keinen Zucker im Blute der Diabetischen gefunden; dagegen will ihn Ambrosiani ausgeschieden haben.

**) Durch Demarçay's Arbeit über die Galle ist freilich die Existenz des Picromels gefährdet! wir haben aber noch Grund genug, die alte Lehre beizubehalten.

Ochsengalle nach L. Gmelin's Verfahren dargestellt worden war, in einer zweischenkligen Glasröhre dem contactelektrischen Strome, so, dass an beiden Polen ziemlich reichliche Gasentwikkelung (O und H) stattfand; an dem negativen Pole schieden sich einige Flocken von Gallenharz (?) ab und die Flüssigkeit reagirte alkalisch (Natron), in dem Schenkel des positiven Drahtes war die Flüssigkeit sauer, wie es schien von Essigsäure (als eine durch die Gmelin'sche Methode der Bereitung des Picromels eingemengte Substanz), wasserklar, während sie in jenem noch etwas gelblich erschien und merklich süsser oder weniger bitterlich schmeckte. Die weitere Untersuchung ergab, dass sich die Natur des Picromels nicht wesentlich geändert hatte. 2) Es wurde Schweinegalle, welche eine längere Zeit unter Aether conservirt worden war, theils mit gepulvertem Zuckerkand, theils mit Traubenzucker zusammengerieben und eine Zeit lang hingestellt: im letzteren Falle entstand eine eigenthümliche gallertartige Verdickung; es wurde ferner die Masse, welche Berzelius Gallenstoff nannte, mit Traubenzucker in Wasser aufgelöst und eingetrocknet. Diese Gemenge wurden nun in Wasser aufgelöst, mit frischem Ferment versetzt, der Gährung unterworfen. Es trat nicht Gährung ein und es zeigte sich wiederholentlich, dass die Galle, wahrscheinlich das sogenannte Gallenharz, schon bei sehr geringem Zusatz die Einwirkung des Ferments unterdrückt. 3) Es gelang ganz leicht, den Zuckerkand von dem Gallenharz zu sondern, nicht so den Traubenzucker; denn dieser behielt hartnäckig etwas Gallenharz oder richtiger Gallenbitter, so wie auch dieses merkliche Antheile Zucker involvirte. 4) Es wurde eine Auflösung von reinem Zuckerkand mit einer mässigen Menge Ochsengalle versetzt, den Gährungsbedingungen unterworfen: hier fand die Gährung unbehindert statt. 5) Es wurde das nach Gmelin's Methode dargestellte Picromel noch mit essigsaurem Quecksilberoxydul digerirt, da ich wahrgenommen hatte, dass es mit der Lösung desselben und auch der des Oxydulnitrats starke Trübungen gab, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas durchströmt und das schwärzlich-bräunliche Filtrat, da das Schwefelmetall auch durch mehrtägiges Stehen nicht niederfiel, mit Knochenkohle digerirt, wodurch es farblos wurde. Die Flüssigkeit, welche nun viel weniger bitter als früher, beinahe wie gereinigter Lakritzensaft schmeckte, wurde mit guter Hefe ver-

setzt, den Gährungsbedingungen unterworfen: es zeigte sich doch keine Spur von Gährung. So hat bis jetzt die obige Hypothese Manches gegen sich, obschon die Sache noch so liegt, dass man sie noch behaupten darf. Von dem Milchzucker ist auch lange gelehrt worden, dass er nicht gährungsfähig sei, jetzt hat es Hess geltend gemacht, dass er es sei; indess theile ich die Zweifel, welche Erdmann noch bei dieser Sache hegt, denn es ist allerdings Erforderniss, dass der reine Milchzucker in Gährung gesetzt werde. Hess vermuthet, dass es dazu nur eines kräftigeren Ferments bedürfe, und sagt uns, dass die Gährung des Milchzuckers durch die eines gährungsfähigen Zuckers mit erzeugt werden könne. Dem will ich aus meinen Versuchen hinzufügen, dass, wenn man die Auflösung des reinen Milchzuckers mit guter Hefe versetzt (ich nahm eine durch Kohle conservirte Hefe, s. meinen Aufsatz üb. dieselbe in *diesem Journal*) und langsam bis zu 60—70° R. erhitzt, die Flüssigkeit auffallend zu schäumen anfängt. Dasselbe geschah mit der Auflösung des möglichst reinen Picromels, aber durchaus nicht mit dem Mannazucker. Uebrigens ist die Erzeugung des Milchzuckers in der thierischen Oekonomie eine sehr wichtige Thatsache, und er spielt für die Assimilation des Käsestoffes im Säugling gewiss eine wichtige Rolle. Es erscheint auf den ersten Anblick sehr wahrscheinlich, dass er aus dem aufgenommenen oder bei der Verdauung sich bildenden Zucker erzeugt werde, wie er ja dann auch nur dadurch in seiner Elementarzusammensetzung von dem Rohrzucker verschieden ist, dass er im wasserhaltigen Zustande ein Atom Wasser mehr enthält, während er im wasserfreien Zustande dieselbe Elementarzusammensetzung hat wie der wasserfreie Rohrzucker, dass er ferner im wasserhaltigen Zustande dieselbe Zusammensetzung zu haben scheint wie der wasserfreie Traubenzucker. Auch wissen wir, dass der Milchzucker durch die Behandlung mit Schwefel- oder Salzsäure in Traubenzucker übergeht. — So ist es ferner eine wichtige Thatsache für weitere physiologisch-chemische Forschungen, dass im Runkelrübensaft sich bei der sogenannten schleimigen Gährung der Zucker verliert und reichlich Mannazucker und Milchsäure entstehen. Dagegen kann nun auch wieder in Erinnerung gebracht werden, dass, wie Liebig und Wöhler gezeigt, bei der Zusammenwirkung von Emulsin und

Amygdalin auch Zucker (neben Blausäure und Ameisensäure) gebildet werde, was also ein ganz neuer Zuckerbildungsprocess wäre. In dieser streitigen Sache, ob im *Diabetes* der Zucker von aussen komme oder krankhaft gebildet werde, ist es ein sehr wichtiges und, wie mir es scheint, das erste beweisende Moment, dass, wie die obige Behandlung des Kranken zeigte, der Zucker gänzlich verschwand und der Patient sich gesund fühlte, als er alle zuckerhaltige und zuckerbildende Stoffe vermied. Nach diesem Factum, dem ich eine besondere Mühe gewidmet habe, theile ich ganz die Ansichten Bouchardat's (*s. Fror. Notiz. 1838. No. 20. Juni*), welcher Folgendes lehrt: 1) Alle an *Diabetes* Leidende haben Vorliebe für Brod, Zucker, mehlige Nahrungsmittel; 2) die Quantität des im diabetischen Harn enthaltenen Zuckers steht in directem Verhältniss zu der Menge des Brodes, des Zuckers oder der Mehlspeise, welche der Kranke geniesst; 3) der Durst der Kranken steht in geradem Verhältniss zu der Quantität des Brodes, Zuckers oder der Mehlspeise, welche sie essen. Zu einem Pfunde Mehlspeise geniessen sie ungefähr zehn Pfund Wasser. Diess ist aber auch die Quantität Wasser, welche erforderlich ist, damit die Umwandlung des Satzmehls unter Einwirkung der Diastase vollständig sei; 4) bei diabetischen Kranken findet eine ähnliche Umwandlung statt wie die ist, welche wir in unseren Laboratorien zu Stande bringen, wenn wir unter entsprechenden Umständen das Satzmehl mit Diastase in Berührung bringen *); 5) die Diastase ist nicht die einzige Substanz, welche das Satzmehl in Zucker verwandelt; die Hefe, die Trester, der Kleber, das Eiweiss und der Faserstoff in zersetztem Zustande haben eine ganz ähnliche Wirkung, und diese Substanzen können mit dem Satzmehl in den Magen gelangen; 6) um den *Diabetes* zu heilen, genügt es, den Kranken die Getränke und die zuckerigen und mehligen Speisen, welche sie vorher zu sich nahmen, fast gänzlich zu entziehen. Das Streben des Körpers, sich wieder in das — organische — Gleichgewicht zu setzen, die *natura medicatrix* findet allerdings darin die wichtigste Hülfe des Arztes, dass die Bedingungen

*) Vergl. hiermit Liebig's Vermuthung (s. dies. Journ. XIII. 7.), dass in manchen Harnen ein nach Art der Diastase wirkender Körper enthalten sei, sowie Quevenne (a. a. O.) üb. das diabetische Ferment.

der fortbestehenden Störung möglichst annullirt werden, viel weniger darin, dass wir uns bestreben, krankhaften Metamorphosen direct zu begegnen; denn dazu haben wir wohl kaum — pharmaceutische — Mittel! Für jene Hülfe heisst es aber auch dringend: *principiis obsta!* eine Regel, die leider selten gehörig gewürdigt wird.

Zu der schon früher geäusserten Ansicht, dass im *Diabetes* statt Harnstoff ganz oder zum Theil cyansaures Ammoniak gebildet werden dürfte, so dass aber vor der Secretion des Harnes schon eine Zersetzung dieses Salzes durch Phosphor- und Milchsäure entsteht, zufolge welcher Cyansäure und aus dieser weiter kohlensaures Ammoniak gebildet werde, zu der ich nach diesen Untersuchungen noch mehr geneigt bin, füge ich noch hinzu, dass dieses so vielleicht auch die Ursache des schnellen Alkalisch- und zwar Ammoniakalischwerdens verschiedener Thierharne (Panther-, Wolfs-, Tiger-, Löwenharn) sein dürfte (vgl. einen besondern Aufs. von mir über diesen Harn in ein. folg. Hefte *dies. Journ.*). Auch der normale Harn mag zuweilen etwas cyansaures Ammoniak enthalten. Es kommen nicht selten Harne vor, die, evaporirt und noch sauer reagirend, mit Salpetersäure versetzt, stark schäumen und durchaus keinen Harnstoff fällen lassen.

III.

Ueber die Reaction der Schwefelsäure auf Zucker im Harn.

Vom

Prof. HÜNEFELD,

in Greifswald.

Nach Runge's Angabe *) wird das bei 100° C. erhitzte eingetrocknete Evaporat eines $\frac{1}{2000}$ — $\frac{1}{1000}$ Zucker enthaltenden Harns noch auffallend geschwärzt, wenn es mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure (aus 1 Säure und 6—8 Wasser) benetzt wird, und diese Eigenschaft wird als ein Reagens auf Zucker im Harn empfohlen. Runge bemerkt dabei: „Harn ohne Zucker wird mit Schwefelsäure bei 100° C. blass orange gefärbt. Diabetischer Harn dagegen zeigt, wie sich erwarten

*) S. Pogg. Ann. 38. 2. S. 432.

lässt, eine äusserst starke Reaction, und ich kann demnach diese Prüfungsart als die sicherste empfehlen, seinen Zuckergehalt nachzuweisen. Wie sich der Harn der sogenannten geschmacklosen Harnruhr verhalte, habe ich nicht Gelegenheit gehabt zu untersuchen, eben so wenig das Blut Diabetischer, dessen wahrscheinlicher Zuckergehalt auf diese Weise leicht zu ermitteln wäre.“ Ich hatte Veranlassung, diese Angabe und Bemerkung zu prüfen. Dass die wie angegeben verdünnte Zuckerauflösung und der mellit-diabetische Harn von der Säure geschwärzt, der zuckerlose Harn nur gebräunt werde, finde ich bestätigt, doch bedarf es zu jener Schwärzung einer die Säure concentrirenden, noch fortdauernden Erhitzung. Ich bemerkte aber auch, dass Milchzucker, Gummi, das abgedampfte Weingeistextract von eingetrocknetem gesunden Blut und manche andere Stoffe die Schwärzung durch Schwefelsäure unter obigen Umständen erlitten. Mannazucker wurde nur gebräunt, erst bei längerer Erhitzung trat eine beginnende Schwärzung ein. Da ich zwei unter Aether conservirte insipid-diabetische Harne hatte, so prüfte ich diese auf jene Reaction: sie verhielten sich wie gesunder Harn; auch bei stärkerem Ueberschuss der Säure fand keine Schwärzung, sondern nur Bräunung statt. Zur Unterscheidung des mellit-diabetischen Harns von insipid-diabetischem und gesundem kann das obige Verfahren sehr empfehlenswerth genannt werden, zumal ein stärkerer Salzgehalt die Gährung sehr kleiner Mengen Zucker im diabetischen Harn sehr erschwert, zuweilen unmöglich macht, aber jenseit dieser Beschränkung ist jene Reaction wohl zu unsicher.

IV.

Zur Chemie der Hefe, besonders über die dauerhafte Conservation derselben.

Vom

Prof. HÜNEFELD,
in Greifswald.

Wir haben sehr wichtige Beobachtungen und Versuche über die anatomischen Bestandtheile der Hefe von Cagniard de la Tour, Schwann und Kützing, wie der Leser aus den Mittheilungen in Erdmann's, Poggendorff's und Fro-

riep's Zeitschriften weiss, nach welchen dieselbe aus isolirten Kügelchen besteht, die bei der Wechselwirkung mit Zucker in der Gährung zu besonderen pflanzlichen Gebilden sich entwickeln, so dass man den Weingeist als ein secundäres Erzeugniss eines niedern Vegetationsprocesses bezeichnet, dass nämlich das aus den Hefenkügelchen entwickelte Pflanzengebilde dem Zucker und einem stickstoffhaltigen Körper die zu seiner Ernährung und zu seinem Wachsthum nothwendigen Stoffe entzieht, wobei die nicht in die Pflanze übergehenden Elemente dieser Körper vorzugsweise sich zu Alkohol verbinden. Diese wichtigen Gegenstände einer *physiologischen Chemie* werden die genannten Männer am besten weiter zu führen wissen, ich will in dieser Beziehung nur bemerken, dass der treffliche Beobachter Leuwenhoek, der mit verhältnissmässig noch sehr unvollkommenen Instrumenten Vieles so genau beobachtet hat, dass wir ihn höchlich bewundern, auch schon die Hefe aus Kügelchen bestehend gefunden hat und angiebt, dass jedes Kügelchen aus 6 gesonderten Kügelchen zusammengesetzt sei. Die Leser finden das Nähere hierüber in *Leuwenhoek's Arcan. naturae. 1695. p. 1 u. a. St.*

Auch verdiente wohl folgende Stelle in *Döbereiner's Beiträgen zur physikal. Chemie, 1. Heft. 1824 S. 115* angeführt zu werden: „Da nach Gruithusen's Versuchen auch die Infusorien vom Weingeiste getödtet werden und das Ferment sich chemisch wie eine thierische (stickstoffhaltige) Substanz verhält, so wurde ich geneigt, dasselbe für ein den Infusorien ähnliches Erzeugniss zu halten, und ersuchte daher meinen Freund, Herrn Hofrath Kieser, durch mikroskopische Betrachtung rein ausgewaschener Bierhefen mein Dafürhalten zu prüfen. Er erfüllte sogleich meine Bitte und schrieb mir Folgendes: „Die übersandte Flüssigkeit (ein Gemenge von Hefen und Wasser) enthält eine grosse Menge kleiner, runder, fast gleich grosser Körner, welche ganz durchsichtig sind, aber durchaus keine infusorielle Bewegung haben."

Die Untersuchungen der oben genannten Männer kannte ich noch nicht, als ich eine Reihe von Versuchen anstellte, die Hefe für längere Zeit in ihrer zymomotorischen Kraft zu erhalten. Sie bekannt zu machen, mag nicht zwecklos sein.
1) Hefe (vollkommen frische und kräftige Bierhefe) wurde mit

Wasser zerrührt; mit dieser Flüssigkeit bestrich ich Streifen von Fliesspapier, liess sie bei 25 — 30° R. trocken werden und legte sie dann in eine Schublade: nach 8 Tagen Liegens, auf Gährungskraft geprüft, zeigte sich dieselbe nur wenig geschwächt, nach einigen Wochen Liegens war sie jedoch verschwunden. 2) Eine andere kräftige, teigdicke Hefe wurde zwischen zwei Glasplatten mit Schellack verkittet und in einem Zimmer von 13 — 15° R. bei Seite gelegt, um nach 3 Wochen geprüft zu werden: die Hefe war zersetzt, schmierig und sauer geworden, hatte die Platten geöffnet und zeigte sich nicht mehr gährungskräftig. 3) Eine andere gute Hefe wurde in einer Glasröhre hermetisch verschlossen; auch diese hielt sich nicht lange, und als die Spitze der Glasröhre abgebrochen wurde, drang die erzeugte Kohlensäure mit einem heftigen Knall heraus. 4) Es wurde gute Hefe auf Papier dünn vertheilt, dieses zerschnitten und im Exsiccator mit Chlorcalcium schnell getrocknet: die Gährungskraft hielt sich nicht lange. Auch war es 5) vergebens, die Hefe zu conserviren, dass sie a) mit Thon geknetet und über Chlorcalcium getrocknet wurde, b) mit kohlensaurer Magnesia, c) Hühnereiweiss, d) Gummischleim versetzt und dann eingetrocknet wurde. 6) Die mit etwas kohlensaurem Ammoniak versetzte Hefe behielt ebenfalls nicht ihre gährungerregende Kraft. 7) Mit Lycopodium wurde gute Hefe leise vermengt und diese Masse an der Luft und über Chlorcalcium schnell ausgetrocknet: die zymomotorische Kraft hielt sich nicht lange. Vergebens war auch 8) der Versuch mit Aether; er hob sogar die zymomotorische Kraft sehr schnell auf. Ich habe mich besonders wegen der Untersuchung des diabetischen Harns bemüht, die Hefe zu conserviren, denn an kleineren Oertern ist nicht immer eine gute kräftige Hefe zur Stelle zu haben. In dem *J. des cônn. us. 1834, avril p. 203*, daraus im *Pharmac. Centr.-Bl. 1834, No. 34. S. 542,* wird folgendes Mittel angegeben, die Bierhefe in's Unbestimmte zu conserviren. „Man bindet die frische Hefe in eine recht reine Leinwand ein, knüpft diese gut zu und legt sie auf eine vier Finger hohe Lage fein gesiebter Asche, welche sich auf dem Boden eines Gefässes befindet, überdeckt sie dann auf 4 Finger breit mit eben solcher Asche, presst das Ganze gut zusammen und lässt es so ein bis zwei

Tage, jedenfalls so lange, bis die Asche alle Feuchtigkeit aus der Hefe an sich gezogen hat, stehen, wo dann die Hefe einen dicken und starken Teig darstellen wird. Hieraus nun macht man kleine Kügelchen, die man am Eingange eines Backofens, oder auf einem Stubenofen, oder in der Sonne trocknet und in kleinen Papiersäcken an einem luftigen und trocknen Orte aufbewahrt. Zum Gebrauche rührt man davon die erforderliche Menge in heisses Bier oder Wasser ein, mit Zusatz eines Stückchens Zucker und zweier Esslöffel voll gewöhnlichen Branntweins, und stellt dieses Gemenge an einen heissen Ort, wo es stark zu gähren beginnt und nun zur Anwendung gut ist. Einige niederländische Brauer befolgen noch eine andere Methode. Sie breiten die frischen Hefen wie ein Pflaster, in der Dicke von etwa ½ Zoll, auf recht reines Leinen aus und hängen diess an freie Luft mit Bedacht, es nie von der Sonne treffen zu lassen. Wenn, etwa binnen 5 Tagen, die Hefe ganz trocken geworden ist, nehmen sie sie von der Leinwand ab, zerreiben sie mit den Händen und bewahren sie für den Gebrauch in einem neuen irdenen Topfe an einem luftigen und *trocknen* Orte auf. Andere mengen sie, wenn sie fast trocken ist, mit Mehl und formen Kugeln daraus, die sie an einem trocknen Orte aufheben."

Ich habe diese Angabe nicht ungeprüft gelassen und gefunden, dass sie richtig ist, wenn man mit grösserer Menge Hefe den Versuch anstellt, dagegen aber die Conservation der Hefe auch hier nicht gelingt, wenn man nur kleine Mengen, einige Quentchen bis Lothe, anwendet. Die Bezeichnung: „in's Unbestimmte zu conserviren", möchte wohl nicht der Wahrheit gemäss sein, denn es ist sehr daran zu zweifeln, dass sich die Hefe so viele Monate halte. Die Angabe erinnert mich an einen Versuch, dass ich gegen 2 Loth Hefe 1 bis 2 Linien dick auf Papier ausstrich, an der Luft austrocknete und diese nach vierzehn Tagen noch gährungskräftig war. Schon wollte ich die Versuche, kleine Portionen Hefe für die Dauer zu erhalten, beschliessen, als mir eine ganz frische kräftige Hefe zugesandt wurde. Ich hatte früher gefunden, dass Pulver von gewöhnlichen Kohlen die Hefe auch nicht vor Veränderung schütze; allein es war mir das Resultat doch noch zweifelhaft geblieben, da die Hefe, obschon sie eine Zuckerauflösung noch

reichlich in Gährung versetzte, schon etwas säuerlich war und die Kohlen nicht vorher ausgeglüht worden waren. Es wurde daher jene frische und kräftige Hefe mit dem Pulver von eben ausgeglühten Holzkohlen zwischen den Händen zusammengeknetet und so ein beinahe bröcklicher Teig gebildet. Die Masse wurde sehr bald von selbst fast trocken und nach längerem Liegen hart. Nachdem sie in gelinder Wärme ausgetrocknet worden war, wurde sie gepulvert, in eine Flasche gethan und gut verkorkt. So habe ich die Hefe schon geraume Zeit aufgehoben und finde ihre *zymomotorische Kraft unverändert* und für kleine Gährungsproben äusserst bequem. Sie ist am wirksamsten zwischen 22 — 28° R.; ich pflege solche Proben so anzustellen, dass ich dicke Glasröhren, welche mit der auf Zuckergehalt zu prüfenden Flüssigkeiten halb gefüllt sind, an ein Band befestigt auf der Brust trage, wenn ich es sonst zu unbequem finde, anderweitig die Gährungstemperatur zu erhalten. Kommt zu jener Gährungswärme noch der Einfluss des Sonnenlichtes, so beginnt die Gährung des Zuckers sehr bald. Ich glaube nicht, dass der Kohlenzusatz der technischen Anwendung solcher Hefe, wenn es sonst sehr wesentlich ist, sie zu diesem Behufe zu conserviren, sehr entgegen sein werde, und besonders dann nicht, wenn auch Knochenkohle conservirt, was ich noch nicht versucht habe, da die Kohle, wenn nicht zu feines Pulver genommen wird, sich früher aus der mit Wasser angerührten Hefe niederschlägt als die Hefe und auch das Kohlenpulver in der gleichmässigen Grobkörnigkeit wohl bequem genug dargestellt werden kann, dass es sich aus dem Hefenwasser rein absondern lassen wird. Runge hat zwar in der Schwefelsäure ein ganz empfindliches Mittel angegeben, den Zucker in einer Flüssigkeit, namentlich im Harn bis $\frac{1}{2000}$ zu erkennen, gleichwohl bleibt der Gährungsprobe immer ihr Werth und für die Untersuchung mellit-diabetischer Zustände wird das Angegebene von Interesse sein, da man, wie gesagt, nicht selten um ein zuverlässiges und schnell wirkendes Ferment in Verlegenheit ist. Schliesslich mag noch daran erinnert werden, dass Berzelius gegen Döbereiner's Angabe gezeigt hat, dass Kohle nicht die reine Zuckerauflösung in Gährung versetzen könne, was nun auch aus obigen physiologisch-chemischen Versuchen ersichtlich ist.

V.

Ueber die Verbreitung des Gallenfettes im thierischen Körper.

Von
RICHARD FELIX MARCHAND.

Das Gallenfett ist ein Stoff, welcher in der thierischen Oekonomie weiter verbreitet ist, als man gemeiniglich anzunehmen pflegt. Man hat es namentlich in den Concrementen der Gallenblase aufgefunden, woher denn auch sein älterer Name Gallensteinfett rührte. Wenn auch die meisten dieser Ablagerungen Gallenfett enthalten, so ist es doch weit entfernt, dass sie fast ganz daraus bestehen und immer dasselbe als Hauptbestandtheil enthalten sollten. Erst neulich wurde ein Gallenstein in Jena analysirt, dessen vorwaltende Substanz in *Harnsäure* bestand; ein äusserst seltener Fall. Noch weniger indessen darf man annehmen, dass die Galle allein diesen Körper enthielte. Bei der Untersuchung krankhafter Flüssigkeiten des menschlichen Körpers hatte ich oft Gelegenheit, diesen Stoff aufzufinden. So traf ich denselben vor kurzem in einer *Hydrocele* an, Hr. C. Colberg in Halle, stellte ihn aus einer *hydrocephalischen* Flüssigkeit dar, und eben so entdeckte ich ihn, wie zu vermuthen stand, in dem *Markschwamme.* Ohne Zweifel lassen sich diese Fälle noch durch viele andere Beispiele vermehren; die hier angeführten zeigen, dass man bei der Untersuchung dergleichen krankhafter Producte seine Aufmerksamkeit auf diesen Körper lenken muss *). Aber nicht nur die pathologischen Producte enthalten diesen Körper, wir finden ihn auch in mehreren Theilen des thierischen Organismus im normalen Zustande; z. B. in dem gesunden Blute, in dem Gehirne. Denis in seinen *Recherches sur le sang humain (p. 110)* spricht von dessen Gegenwart darin, eben so Felix Boudet in seiner *Thèse soutenue à l'École de Pharmacie de Paris, le 5. Juillet 1833 (Journal de Pharm. 1833 p. 481)* und Sanson in einer *Thèse* an derselben Schule, den 4. Juli 1835. Lecanu hat ebenfalls das Cholesterin in dem Blute

*) Die Fälle, wo Hr. Wöhler u. A. diesen Stoff in krankhaften Producten aufgefunden haben, sind in Gmelin's Chemie zusammengestellt.

aufgefunden *). Ich selbst habe, bei Gelegenheit meiner Untersuchungen des Bluts auf Harnstoff, gleichfalls auf diesen Körper Rücksicht genommen und ihn in so unzweifelhafter Gestalt erhalten, dass ich keinen Augenblick anstehen kann, mich der Meinung derer anzuschliessen, welche die Gegenwart desselben im Blute annehmen.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist bekannt; man weiss sie aus den Versuchen von Couërbe, Saussure und Chevreul.

Chevreul fand das Gallenfett bestehend aus:

C	85,095
H	11,880
O	3,025
	100,000 **).

De Saussure fand darin:

C	84,068
H	12,018
O	3,914
	100,000 ***).

Couërbe fand es zusammengesetzt aus:

C	84,895
H	12,099
O	3,006
	100,000 †).

Couërbe hat sowohl das Fett aus den Gallensteinen analysirt, wie das aus dem Gehirne. Alle diese drei Analysen stimmen unter einander überein; sie entsprechen der Formel:

$$C_{37} H_{63} O_1.$$

Diese giebt nämlich:

C	85,00
H	11,99
O	3,01
	100,00.

*) *Études chimiques sur le Sang humain. Thèse présentée et soutenue à la Faculté de Médecine de Paris par Louis René Lecanu. Paris 1837.* Auszug daraus in diesem Journ. B. XV. S. 213.

**) *Chevreul sur les corps gras, p. 153.*

***) *Annales de Chimie et de Physique. T. XIII. p. 344.*

†) *Annales de Chimie et de Physique. T. LVI. p. 183.*

Fast genau stimmt damit auch die Formel

$$C_{36}H_{60}O$$

überein, und zwar ist diess dieselbe, welche **Bonastre** für das Harz des *Arbol a Brea* aufgestellt hat; diese würde folgende procentische Zusammensetzung geben:

C	85,3
H	11,7
O	3,0
	100,0

Zahlen, welche ebenfalls sehr gut mit den Versuchen der drei erwähnten Gelehrten übereinstimmen. Für **De Saussure's** Analyse lässt sich eine andere, vielleicht besser damit harmonirende Formel auffinden, und zwar giebt diese 84,27% C und 11,79% H, nämlich:

$$C_{28}H_{48}O_{1}.$$

Die Abweichungen zwischen diesen verschiedenen Formeln sind so gering, dass es schwer halten möchte, mit Bestimmtheit zu entscheiden, welche für die richtige zu nehmen wäre. Es tritt hier die Schwierigkeit im vollsten Maasse ein, da wir kein Mittel kennen, das Atomgewicht dieses Körpers festzustellen.

Ich würde es für überflüssig gehalten haben, diese Analyse zu wiederholen, wenn ich mich nicht durch die Elementaranalyse hätte überzeugen wollen, dass die als Cholesterin von mir erkannten Stoffe aus den verschiedenen Theilen des thierischen Körpers auch in der That mit den aus der Galle ausgeschiedenen vollkommen identisch seien.

Theils in dem **Liebig**'schen Apparate, theils in dem **Mitscherlich**'schen verbrannte ich daher, mit den Vorsichtsmaassregeln, welche ich in diesem Journale *) früher genau beschrieben habe, indem fortwährend trocknes Sauerstoffgas durch die Verbrennungsröhre geleitet wurde, sowohl mit Kupferoxyd, als auch mit chromsaurem Bleioxyd, Gallenfett, welches aus den verschiedensten Theilen des thierischen Organismus ausgeschieden worden war.

Zuerst verbrannte ich Gallenfett, aus Gallensteinen berei-

*) B. XIII. S. 416 u. 509.

tet, ganz nach der Vorschrift und den Maassregeln, welche Hr. Prof. Mitscherlich angiebt:

1) 0,515 Grm. Gallenfett gaben:

1,590 Grm. Kohlensäure
0,556 Grm. Wasser.

2) 0,421 Grm. Gallenfett lieferten:

1,296 Grm. Kohlensäure
0,457 Grm. Wasser.

	1.	2.
C	85,36	85,11
H	11,99	12,06.

Sodann unterwarf ich Gallenfett, aus der Galle eines Ochsen dargestellt, der Zerlegung. Diese und die folgenden Analysen wurden im Liebig'schen Apparat ausgeführt.

3) 0,651 Grm. lieferten, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt:

1,998 Grm. Kohlensäure
0,706 Grm. Wasser.

C 84,86
H 12,05.

Hierauf wurde das Cholesterin aus einer Hydrocele mit Kupferoxyd verbrannt. Es enthielt dasselbe etwas Farbstoff, welcher durch Umkrystallisiren in Alkohol nicht, sehr leicht durch Behandeln mit Blutkohle entfernt werden konnte.

4) 0,2515 Grm. lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt:

0,773 Grm. Kohlensäure
0,275 Grm. Wasser.

In einem andern Versuche, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt:

5) 0,314 Grm.

0,964 Grm. Kohlensäure.
Das Wasser ging verloren.

Eben so wurde das Cholesterin aus dem Gehirne eines Menschen, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

6) 0,421 Grm. gaben dabei:

1,291 Grm. Kohlensäure
0,459 Grm. Wasser.

Und endlich wurde Cholesterin aus einer hydrocephalischen Flüssigkeit, mit Kupferoxyd verbrannt.

7) 0,256 Grm. gaben:

0,786 Grm. Kohlensäure
0,277 Grm. Wasser.

Aus diesen 7 Analysen ergeben sich also nachstehende procentische Zahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	85,36	85,11	84,86	84,98	84,88	84,79	84,90
H	11,99	12,06	12,05	12,10	—	12,35	12,00
O	2,65	2,83	3,09	2,92	—	2,86	3,10
	100,00	100,00	100,00	100,00	—	100,00	100,00.

Man sieht, es stimmen dieselben ziemlich genau mit einander überein und eben so mit den vorher angeführten Resultaten und der Formel $C_{37} H_{63} O$.

Am wichtigsten erscheint mir das daraus hervorgehende Ergebniss, dass in der That alle die auf den verschiedensten Wegen dargestellten Arten des Gallenfettes in der Zusammensetzung so genau übereinstimmten, dass wir gar nicht zweifeln dürfen, in der That wirkliches Cholesterin und nicht einen demselben nur ähnlichen Körper dort aufgefunden und ausgeschieden zu haben.

Wenn ich hierdurch mit mehr Wahrscheinlichkeit erwiesen habe, dass die Verbreitung des Cholesterins grösser sei, als man im Allgemeinen bisher angenommen, und zugleich, dass es immer dieselbe Substanz sei, sowohl wie sie in Thieren als auch in verschiedenen Theilen des menschlichen Körpers vorkomme, so ist der Zweck vorliegender Notiz erfüllt.

Eine andere Frage, welche ich hier nicht berühren will, ist die, ob die für das Cholesterin aufgestellte Formel die rationelle sei. Aus der Vergleichung mit der Zusammensetzung der Cholesterinsäure liesse sich vielleicht ein sicherer Schluss ziehen. Der Entdecker dieser Säure fand für dieselbe *):

C	54,93
H	7,01
N	4,71
O	33,35
	100,00.

Er leitet daraus die Formel ab:

$$C_{13} H_{20} N_1 O_6.$$

Diess giebt sehr nahe folgende Zahlen:

*) *Ann. de Chim. et de Phys. T. LI. p. 182.*

C_{13}	54,99
H_{20}	6,96
N_1	4,89
O_6	33,20
	100,00.

Es ist indessen nicht möglich, aus der einen dieser Formeln die andere abzuleiten. Ich suchte eine Formel, welche leichter mit der des Gallenfettes in Uebereinstimmung zu bringen wäre, konnte indessen keine andere auffinden als folgende:

$$C_{54}H_{80}N_4O_{25}.$$

Diess giebt in 100 Theilen:

C	55,17
H	6,66
N	4,73.

Welche, und ob vielleicht eine derselben richtig sei, muss eine neue Analyse und namentlich die Bestimmung des Atomgewichts entscheiden. Wenn ich über mehr Substanz als bisher werde zu verfügen haben, will ich diese Lücke auszufüllen suchen.

VI.

Zusammensetzung des Peucedanins.

Von

O. L. ERDMANN.

Man erhält das Peucedanin sehr leicht und in ziemlicher Menge, wenn man nach Schlatter's Vorschrift die getrocknete Wurzel von *Peucedanum officinale* mit Alkohol digerirt, diesen zum grössten Theil wieder abdestillirt und die Flüssigkeit dann ruhig stehen lässt, wobei das Peucedanin herauskrystallisirt, während sich zugleich eine harzähnliche braune Substanz ausscheidet, von welcher man die Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder, noch besser, aus Aether, worin das Harz unlöslich ist, reinigt. Aus der Auflösung in Aether erhält man die Krystalle sehr leicht vollkommen durchsichtig und von blassgelblicher Farbe. Wird das Peucedanin im Wasserbade geschmolzen und dann erkalten gelassen, so wird es nur langsam wieder fest. Aus dem flüssigen Zustande geht es zunächst in den eines zähen durchsichtigen Syrups

über. Die eigentliche Gerinnung beginnt bisweilen erst nach einigen Stunden und geht dann von einzelnen Puncten aus. Es bilden sich einzelne weisse undurchsichtige Kerne in der durchsichtigen Masse, die sich allmählig vergrössern, bis endlich das Ganze zu einer undurchsichtigen wachsähnlichen Masse erstarrt ist. Rührt man, sobald die Gerinnung begonnen hat, den noch zähflüssigen Theil mit einem Spatel um, so erstarrt er sehr schnell, oft fast augenblicklich.

Das krystallisirte Peucedanin verliert beim Schmelzen nicht an Gewicht.

Das zu den folgenden Analysen verwendete Material rührte von mehreren Bereitungen her, es war durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt und wurde zur Befreiung von Feuchtigkeit geschmolzen, nach dem Erstarren zerrieben und so mit dem Kupferoxyde gemengt.

1) 0,354 Grm. gaben	0,185 Wasser	=	0,02055	H
	0,910 Kohlensäure	=	0,2516	C.
2) 0,566 Grm. gaben	0,300 Wasser	=	0,0333	H
	1,429 Kohlensäure	=	0,3950	C.
3) 0,368 Grm. gaben	0,198 Wasser	=	0,02198	H
	0,930 Kohlensäure	=	0,25714	C.
4) 0,647 Grm. gaben	0,343 Wasser	=	0,0381	H
	1,651 Kohlensäure	=	0,4565	C.

Diess giebt in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	Mittel.
C	71,073	69,613	69,848	70,556	70,272
H	5,771	5,883	5,973	5,888	5,878
O	23,156	24,504	24,179	23,556	23,848.

Diese Zusammensetzung entspricht sehr nahe der Formel $C_4 H_4 O$, wie folgende Vergleichung zeigt:

Gefunden.	Berechnet.	
70,27	C_4 =	70,98
5,88	H_4 =	5,79
23,85	O =	23,22.

Der erhaltene Kohlenstoff ist etwas zu gering, was sich aus der Schwierigkeit der vollkommnen Verbrennung eines so kohlenstoffreichen Körpers erklärt.

Das Peucedanin löst sich in Kalilauge leicht auf und wird daraus durch Säuren mit seinen vorherigen Eigenschaften ausgefällt. Um mich zu überzeugen, dass die Substanz hierbei

wirklich keine Veränderung erleide, habe ich das aus Kalilauge mittelst Salzsäure ausgefällte und mit Wasser ausgekochte Peucedanin analysirt.

0,582 Grm. gaben 0,294 Wasser = 0,03265
1,472 Kohlensäure = 9,4069

oder 69,9 p.C. Kohlenstoff, 5,6 p.C. Wasserstoff. Obwohl der erhaltene Wasserstoffgehalt etwas zu klein ist, so glaube ich doch annehmen zu dürfen, dass das Peucedanin bei der Behandlung mit Kali keine der Verseifung der Fette ähnliche Veränderung erleide, denn die salzsaure Flüssigkeit enthielt keine Spur organischer Substanz aufgelöst.

Die Niederschläge, welche die weingeistige Auflösung des Peucedanins mit mehreren Metallsalzen bildet, schienen ein gutes Mittel zur Bestimmung des Atomgewichtes des Peucedanins darzubieten. Indessen überzeugt man sich leicht, dass der Niederschlag, welchen schwefelsaures Kupferoxyd in der Lösung bildet, nur schwefelsaures Kupferoxyd ist, das durch den Alkohol gefällt wird. Eben so enthält der Niederschlag mit basisch-essigsaurem Bleioxyde kein Peucedanin. Mit essigsaurem Kupferoxyde erhält man einen Niederschlag, der eine constante Zusammensetzung zu haben scheint. 0,172 Grm. desselben gaben, an freier Luft verbrannt, einen Rückstand von 0,078 Kupferoxyd. 0,190 Grm. einer anderen Portion hinterliessen beim Verbrennen 0,084 Grm. Kupferoxyd. Diess beträgt in 100 Theilen 45,3 und 44,2 p.C. Kupferoxyd, entprechend einer Verbindung von 2 At. Peucedanin mit 3 At. Kupferoxyd, welche 45 p.C. Kupferoxyd enthalten müsste.

Beim Auflösen einer Portion von anscheinend reinem, aus weingeistiger Auflösung in krystallinischen Körnern abgeschiedenen Peucedanin, die aus wahrscheinlich ziemlich alten Wurzeln dargestellt worden war, in Aether, blieb eine weisse pulverige Substanz zurück, die sich, so weit die geringe Menge beurtheilen liess, abgesehen von der Unlöslichkeit in Aether, ganz dem Peucedanin ähnlich verhielt, namentlich hinsichtlich des Verhaltens in der Hitze. 0,1295 Grm., welche meinen ganzen Vorrath davon ausmachten, wurden mit Kupferoxyd verbrannt und gaben 0,061 Wasser und 0,300 Kohlensäure oder

64,06 p.C. Kohlenstoff
5,17 p.C. Wasserstoff.

Ich habe diese Substanz bei späteren Bereitungen des Peucedanins nicht wieder erhalten können. Beim Auflösen in Aether blieben immer nur kleine Mengen des oben erwähnten braunen harzigen Körpers zurück, aus welchen ich vergebens den früher erhaltenen Körper abzuscheiden suchte. Ich würde das erhaltene Resultat, da ich nicht im Stande war, es durch fernere Versuche zu bestätigen, ganz unerwähnt gelassen haben, wenn es nicht in einer sehr merkwürdigen Beziehung zu der Zusammensetzung des Peucedanins zu stehen schiene. Es entspricht nämlich ziemlich gut der Formel $C_8 H_8 O_3 = 63,6$ Kohlenstoff und 5,19 Wasserstoff, welche sich von der Formel des Peucedanins, dieselbe doppelt genommen, nur durch ein Atom Sauerstoff unterscheidet, das sie mehr enthält.

VII.

Ueber die Producte der Einwirkung des Zinkchlorürs auf den Alkohol.

Von

H. MASSON *).

(Compt. rend. T. VII. p. 492.)

Hr. Masson, Professor zu Caen, hatte der Pariser Academie eine Abhandlung über die Aetherbildung durch Einwirkung des Zinkchlorürs auf Alkohol zugesendet. Er hat diese Arbeit durch einige Analysen dabei erhaltener Producte vervollständigt, Analysen, die er nach Aufforderung und im Laboratorium des Hrn. Dumas angestellt hat. Bei der Destillation des Zinkchlorürs mit Alkohol hatte Hr. Masson ungefähr bei 160° ein Oel erhalten, dessen Bildung erst bei 200° aufhörte. Er hatte es mit dem süssen Weinöl verglichen, indem er bemerkt hatte, dass es in zwei Producte von ungleicher Flüchtigkeit getrennt werden könnte.

Aus der neuen Prüfung, die der Verfasser mit den beiden Producten angestellt hat, geht hervor, dass das weniger flüchtige ungefähr bei 300° kocht, wenn es von allen fremden Materien gereinigt ist. Dieses Oel zeigt alle Charaktere des leichten Weinöles. Seine Analyse gab:

*) Vergl. d. Journal, B. XIII. p. 432.

Wasserstoff	12,8
Kohlenstoff	88,1
	100,9.

Diess entspricht der Formel $C_{16}\,H_{28}$ oder $C_4\,H_7$. Diese Analyse stimmt weder mit der des Hrn. Hennell, noch mit der des Hrn. Sérullas überein. Sie ist fast genau entsprechend der, welche die Herren Dumas und P. Boullay angegeben haben.

Das flüchtige Product kocht unter 100°. Es ist sehr flüssig, sein Geruch erinnert an den des Aethers. Seine Zusammensetzung ist merkwürdig. Es ist der wasserstoffreichste flüssige Kohlenstoff, den man kennt. Er enthält in der That:

Wasserstoff	15,7	15,7
Kohlenstoff	84,5	84,7
	100,2	100,4.

Man leitet daraus die Formel $C_4\,H_9$ ab; aber nach der Dichte des Dampfes, welche gleich 4,18 ist, kann man sie darstellen durch $C_{16}\,H_{36}$.

So würde man in dem Oele des Hrn. Masson zwei Kohlenwasserstoffe haben, welche, indem sie sich vereinigen, den Zweifach-Kohlenwasserstoff bilden, aus dem sie entstehen:

Der flüchtige Kohlenwasserstoff $\frac{C_{16}\,H_{36}}{4} = C_4\,H_9$ 4,1

das süsse Weinöl $\frac{C_{16}\,H_{28}}{2} = O_8\,H_{14}$.

Nachschrift.

Die Verbindung, welche hier als süsses Weinöl dargestellt wird, ist offenbar dieselbe, welche Dumas und Boullay bei der Aetherbereitung nach der älteren Methode erhielten und die sie zusammengesetzt fanden aus:

C 89,09
H 10,91.

Indessen ist es sehr wahrscheinlich, dass beide Körper nur ein Gemisch mehrerer Verbindungen sind. Dass es mit dem *Aetherol* identisch sein sollte, ist sehr unwahrscheinlich; vielleicht ist es ein Gemisch aus Aetherol und einem andern Kohlenwasserstoffe. Die Analysen, welche ich mit dem Aetherol angestellt habe *), beweisen hinreichend die Richtigkeit der

*) D. Journ. B. XV. S. 11.

Sérullas'schen Ansicht und stellen dafür die Formel $C_4 H_8$ fest. Leider fehlte damals die Bestimmung der Dichte des Dampfes, mit deren Untersuchung ich mich sogleich beschäftigen werde. Ich hoffe dann alle Thatsachen beigebracht zu haben, welche uns wiederum zeigen werden, wie weit wir in unserm Vertrauen zu den Arbeiten des Hrn. Sérullas gehen dürfen. R. F. Md.

VIII.

Ueber die Fabrication der chlorsauren, chlorigsauren und unterchlorigsauren Salze.

Von

MACKENZIE.

(Compt. rend. T. VI, p. 865.)

Leitet man einen Strom von Chlorgas durch eine Kalilösung, so wird bekanntlich eine entfärbende Flüssigkeit erhalten, welche nichts zu enthalten scheint als ein Gemenge von gleichen Atomen Chlorkalium und unterchlorigsaurem Kali. Wenn man aber in diese alkalische Lösung Chlor und Sauerstoff zugleich strömen lässt, so verbinden sich diese beiden Gasarten und bilden unterchlorige Säure, welche, indem sie sich mit der ganzen Menge des Kali's vereinigt, auf diese Weisse reines unterchlorigsaures Kali liefert. Die Lösung besitzt das doppelte entfärbende Vermögen wie das Gemenge aus Chlorkalium und dem unterchlorigsauren Salze, welches man durch reines Chlor erhält.

Man weiss ferner, dass sich die unterchlorigsauren Salze in der Wärme zersetzen, unter Bildung von chlorsauren Salzen und Chlormetallen. Nach Hrn. Mackenzie können die unterchlorigsauren Salze auch bei einer dem Kochen nahen Temperatur Sauerstoff absorbiren, und auf diese Weise eine viel grössere Menge von chlorsauren Salzen liefern, als wenn die Zersetzung ohne Absorption dieses Gases vor sich ginge.

Der Sauerstoff kann übrigens nach Hrn. Mackenzie durch atmosphärische Luft ersetzt werden, was die Fabrication der chlorsauren Salze und der entfärbenden Verbindungen des Chlors, welche in der Bleicherei angewendet werden, sehr verbessern dürfte.

Nachschrift.

Die Angaben des Hrn. **Mackenzie** kann ich aus eigener Erfahrung vollkommen bestätigen. Die Anwesenheit des Sauerstoffs bei der Fabrication des Chlorkalks, des Materials, welches in den Gewerben so ungemein viel angewendet wird, und namentlich der entfärbenden Wasser, leistet ausserordentlichen Nutzen. Als ich ein Verfahren aufsuchen wollte, den Chlorkalk zu einem geringeren Preise herzustellen, als bis jetzt möglich war, verfiel ich auf dasselbe Mittel, welches Hr. **Mackenzie** angewendet hat, um alles Chlor wirksam zu machen, und nicht die Hälfte als Chlormetall verlieren zu lassen. So lange man sich darauf beschränkt, Flüssigkeiten anzuwenden (*Eau de Javelle*), so ist das Verfahren höchst einfach und vortheilhaft; ob es sich mit so grosser Leichtigkeit auch bei der Fabrication des trocknen Chlorkalks im Grossen anwenden liesse, müsste ein Versuch entscheiden. Eben so kann ich die vortheilhafte Anwendung des Sauerstoffs, selbst der atmosphärischen Luft, bei der Darstellung der chlorsauren Salze vollkommen bestätigen.

R. F. Md.

IX.

Neues chlorometrisches Mittel.

Von

DUFLOS.

(Im Auszuge aus dem Jahresberichte der schles. Gesellschaft für vaterländische Cultur.)

Die von **Gay-Lussac** angegebene Prüfungsmethode des Chlorkalks mittelst Indigoauflösung würde für die praktische Anwendung wenig zu wünschen übrig lassen, wenn der Farbstoffgehalt des Indigo's eine constante Grösse wäre und die daraus gefertigte Tinctur mit der Zeit keine Alteration erlitte. Diess ist aber keineswegs der Fall, und die Indigoprobe erhält in Folge dieses nur einen sehr schwankenden relativen Werth. Um diesem abzuhelfen, hat nun **Gay-Lussac** in neuerer Zeit der Indigotinctur drei andere Lösungen substituirt, von denen eine oder die andere nach Belieben gebraucht werden kann. 1) Eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure; 2) eine Lösung von Kaliumeisencyanür oder Blutlaugensalz in

Salzsäure haltigem Wasser; 3) eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Diese Lösungen werden so bereitet, dass ein gegebenes Volumen davon eine bekannte Menge des Reactionsmittels enthält, und sie werden dann kurz vor der Anwendung durch einen Tropfen Indigotinctur blau gefärbt. Darauf macht man sich von dem zu prüfenden Chlorkalk eine Lösung in einem bestimmten Maasse Wasser, und untersucht, wie viel davon zu einem bestimmten Volumen von einer der Probeflüssigkeiten zugetetzt werden muss, um in der Arseniklösung alle arsenige Säure in Arsensäure, und in der Lösung des Blutlaugensalzes alles Kaliumeisencyanür in Kaliumeisencyanid zu verwandeln. Diess entspricht nun genau einer constanten Menge Chlor, und der Zeitpunct der vollständigen Umwandlung wird daran erkannt, dass das weiter hinzukommende Chlor nun auf das Indigopigment bleichend wirkt. Bei der Quecksilberoxydul-Auflösung bedarf es des Zusatzes der Indigotinctur nicht; man hält sie in einer Probirröhre mit Salzsäure und setzt dann so lange Chlorkalklösung zu, bis der Niederschlag, welcher Quecksilberchlorür ist, aufgelöst ist, was dadurch stattfindet, dass das unlösliche Chlorür sich durch Absorption des Chlors in lösliches Chlorid umwandelt.

Diese Prüfungsmethoden sind nun allerdings geeignet, viel positivere Resultate zu liefern als die Indigoprobe; indess sind sie doch auch mit zwei nicht ganz unerheblichen Uebelständen verknüpft, welche ihren Werth sehr vermindern; nämlich sie erfordern sowohl zur richtigen Bereitung der Probeflüssigkeiten, als auch zur Ausführung der Prüfung selbst, jedenfalls mehr chemische Sachkenntniss, als gewöhnlich bei dem Techniker angetroffen wird, und endlich ist bei keiner von den einzelnen Prüfungen auf den etwanigen Gehalt des Bleichsalzes an chlorsaurem Salze Rücksicht genommen. Chlorsalz ist aber immer in grösserer oder geringerer Menge vorhanden und trägt bei der Anwendung der Bleichflüssigkeit ohne Säurezusatz, wie sie unter andern bei der Leinwandbleiche nie anders stattfinden darf, nichts zur Farbenzerstörung bei; bei den obigen Proben aber, wo, wie bei allen andern in Vorschlag gebrachten, deren nähere Erweisung ich, um nicht zu weitläuftig zu werden, übergehen will, eine saure Flüssigkeit angewandt wird, erleidet das in der Bleichflüssigkeit gleichzeitig enthaltene chlor-

saure Salz durch die freiwerdende Salzsäure eine Zerlegung, wirkt dann auf die Probetinctur mehr oder weniger wie freies Chlor und giebt dadurch Veranlassung, der geprüften Waare einen höhern Werth beizulegen, als sie wirklich besitzt. Zenneck glaubte diesem Uebelstande dadurch abzuhelfen, dass er der schwefelsauren Indigoauflösung eine neutrale spirituöse Auflösung von sublimirtem Alizarin, dem rothen Farbstoffe der Krappwurzel, substituirte; indess nicht allein, dass dieses Pigment in diesem Zustande der Reinheit nicht jedem zugänglich ist, so kann ausserdem das Auflösungsmittel, nämlich der Weingeist, auch hier grosse Irrthümer, und zwar in entgegengesetzter Beziehung, veranlassen; denn da es selbst sehr leicht vom Chlor entmischt wird, so muss das hierzu verwandte Chlor nothwendiger Weise der Schätzung entgehen und der Werth des Chlorkalks in Folge dieses sich geringer ergeben als er wirklich ist.

Allen diesen Mängeln glaube ich nun dadurch zu entgehen, dass ich als Reactionsmittel eine Auflösung von Schwefelcyaneisen anwende, eine Verbindung, deren Farbeintensität in gleichem Verhältnisse steht zu ihrem Vermögen, Chlor zu absorbiren, wobei unter Verlust aller Farbe das Eisen in Eisenoxyd, der Schwefel in Schwefelsäure und das Cyan in Chlorcyan übergeführt wird, ohne dass die Neutralität der Mischung zerstört werde, somit auch ohne Mitwirkung des etwa vorhandenen chlorsauren Salzes. Ein M.G. Schwefelcyaneisen, = $28\frac{3}{4}$ Gewichtstheile, absorbirt genau 48 Volumen oder $106\frac{1}{4}$ Gewichtstheile Chlorgas. Löst man daher 35 Gran Schwefelcyankalium und 47 Gran Eisenliquor von 1,5 (derselbe, welcher unter dem Namen *Liq. ferri mur. oxydati officinalis* bekannt ist) in 9918 Gr. Wasser, so erhält man eine blutrothe Flüssigkeit, worin genau $27\frac{1}{2}$ Gr. wasserleeres Schwefelcyaneisen enthalten sind und wovon 100 Gr. genau 1 Gr. Chlor entsprechen. Will man nun den Chlorkalk auf seine Bleichkraft prüfen, so zerreibe man genau 50 Gr. davon mit 1000 Gr. Wasser, lasse die Lösung sich absetzen, wäge dann von der abgeklärten Flüssigkeit 500 Gr. ab und setze dazu, unter Umrühren mit einem Glasstabe, so lange von der Probetinctur zu, als noch eine Entfärbung stattfindet, oder bis die Farbe der Mischung dauernd in Roth nuancirt wird. Jede verbrauch-

ten 100 Gr. von der Tinctur entsprechen genau 4% bleichendem Chlor in dem geprüften Chlorkalke. Auch Chlorwasser kann in gleicher Weise auf seinen Gehalt an freiem Chlor geprüft werden. Gutes Chlorwasser enthält, bei mittlerer Temperatur und mittlerem Barometerstande, mindestens sein gleiches Volumen Chlorgas gelöst, folglich wird 1 Cubikzoll Chlorwasser dem Gewichte nach nahe 1 Gr. Chlor enthalten, und 100 Gr. oder mehr ⅓ Cubikzoll von der Probetinctur, wenn 1 Cubikzoll unter gleichen Wärme- und Druck-Verhältnissen 297 Gran wiegt, entfärben.

X.

Chemische Untersuchung mehrerer Sorten Porcellanerde aus der Nähe von Halle an der Saale.

Von

CARL STEINBERG, in Halle.

In der Nähe von Halle an der Saale finden sich unerschöpfliche Ablagerungen von Porcellanerde, die als Handelsartikel selbst nach sehr entfernten Fabriken verschickt wird.

Diese Porcellanerde (Kaolin d. Mineralogen) kommt auf der Nordseite der Stadt, ganz besonders reichlich bei den Dörfern Morl, Trotha und Sennewitz, meist nesterweise, dicht unter dem Ackerboden vor. Die Entstehung dieses erdigen Minerals aus dem Porphyr kann an keinem andern Orte deutlicher wahrgenommen werden als hier. Bei frisch angebrochenen, vorzüglich bei feuchten Stücken, bemerkt man in einer hellern Grundmasse dunklere Flecken, welche oft ohne Schwierigkeit die Gestalt der Feldspathkrystalle erkennen lassen, und in manchen Stücken zeigen sich häufig mehr oder weniger unzersetzte, selbst ganz unveränderte Feldspathkrystalle; ausserdem liegen in der Grundmasse zerstreut Quarzkörnerchen, auch kleine Quarzkrystalle.

Eine Aufforderung veranlasste mich, 5 verschiedene Sorten der hiesigen Porcellanerde chemisch zu untersuchen und ihre Bestandtheile quantitativ zu ermitteln. Erst nach beendeter Analyse und Vorlegung der erhaltenen Resultate eröffnete mir der Uebersender, dass die mit No. 1 und 2 bezeichneten Sor-

ten der Königl. Berliner Porcellan-Manufactur angehöre, dass letztere ihren Bedarf an Porcellanerde von No. 1 entnimmt, No. 2 aber den Ackerbesitzern zu Sennewitz zum beliebigen Verkaufe überlassen hat; die beiden Gruben, aus denen diese Sorten entnommen sind, liegen dicht an einander, unmittelbar an der Westseite der Magdeburg-Halle'schen Chaussee.

Die mit No. 3 und 4 bezeichneten Sorten gehören den Gruben des Herrn von Lehmann in Gutenberg an; sie liegen etwa eine Viertelstunde nordöstlich von den erstern, und die geförderte Porcellanerde wird von dem Eigenthümer verkauft.

Die Grube, aus welcher die mit No. 5 bezeichnete Sorte entnommen ist, liegt nahe bei dem Dorfe Seben. Der Ackerbesitzer Fink ist Eigenthümer und Verkäufer dieser Erde.

Im Aeussern besitzen die Sorten No. 1, 2, 3 und 4 kaum wahrnehmbare Verschiedenheiten, getrocknet sind sie von fast rein weisser Farbe; No. 5 dagegen zeigt eine schmuzig gelblich-graue Färbung. Zwischen den Fingern lassen sich die Erden leicht zerreiben, wobei sich Quarzkörnerchen fühlbar machen, sie hängen der feuchten Lippe etwas an; die Sorten 3 und 4 zeichnen sich durch Plasticität aus.

Löthrohrversuche liessen nur in No. 5 einen Eisengehalt erkennen. Vorläufige Versuche mittelst Reagentien auf nassem Wege zeigten weder Talk- noch Kalkerde, aber in sämmtlichen Sorten Eisenoxyd an; Kali habe ich nie in vollkommener Porcellanerde, wohl aber in noch nicht gänzlich zersetztem Porphyr ermitteln können. Chrom hat Hr. Duflos an einer Stelle des nach Giebichenstein zu gelegenen Porphyrfelsens, wo schon eine Umbildung in Porcellanerde sichtbar wird, entdeckt, doch hat sich noch in keiner bisher untersuchten Porcellanerde und auch nicht in den vorliegenden Sorten der geringste Chromgehalt angezeigt.

Analyse.

100 Gran der lufttrocknen Porcellanerde wurden mit der fünffachen Menge Aetzkali in einem Silbertiegel während einer halben Stunde in glühendem Fluss erhalten; die erkaltete, aus dem Tiegel genommene Masse wurde mit destillirtem Wasser übergossen, dann mit Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction zersetzt, zur Trockne verdunstet, dann von Neuem mit Wasser übergossen, wodurch alles bis auf Kieselsäure gelöst wurde. Letzere, ausgewaschen, getrocknet und geglüht, betrug für

1.	2.	3.	4.	5.
52 gr.	55 gr.	53 gr.	60 gr.	55,5 gr.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte schwach saure Flüssigkeit wurde mit einer Lösung des kohlensauren Natrons im Ueberschuss versetzt; die hierdurch gefällte Thonerde und das Eisenoxyd wurden von einander nach den gewöhnlichen Methoden getrennt. Der Thonerdegehalt betrug für

1.	2.	3.	4.	5.
35 gr.	33,5 gr.	34 gr.	27 gr.	32 gr.

Zur Bestimmung des Eisen- und Mangangehaltes wurden 500 gr. anhaltend mit Salzsäure gekocht. Nach Filtration der zuvor mit destillirtem Wasser verdünnten sauren Flüssigkeit geschah die Zersetzung derselben durch überschüssiges Aetzammoniak; der erhaltene Niederschlag *(a)* wurde sogleich auf ein Filter gebracht, die von demselben abgeflossene Flüssigkeit *(b)* zur Prüfung auf Mangan bei Seite gestellt.

Nach hinreichendem Aussüssen wurde der Niederschlag *a* wieder in Salzsäure gelöst und die Lösung durch Kochen mit Aetzkali unter Abscheidung von reinem Eisenoxyd zersetzt. Ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen, betrug das *Eisenoxyd* für

1.	2.	3.	4.	5.
1,25 gr.	0,90 gr.	2,5 gr.	1,5 gr.	7,25 gr.

auf 100 gr. Porcellanerde berechnet für

1.	2.	3.	4.	5.
0,25 gr.	0,18 gr.	0,5 gr.	0,3 gr.	1,45 gr.

Die Flüssigkeit *b* wurde mit Schwefelammonium vermischt; in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt, hatte sich nur in der, No. 3 angehörenden Flüssigkeit Schwefelmangan abgesetzt, die übrigen Flüssigkeiten zeigten selbst nach 48 Stunden keine Veränderungen. Das Schwefelmangan gab Manganoxyd 0,25 gr. und für 100 gr. Porcellanerde berechnet 0,05 gr.

Da sehr häufig der Eisen- und Mangangehalt den höheren oder geringeren Werth einer Porcellanerde bestimmt, so wurden zur Genauigkeit obige Versuche mehrere Male wiederholt, und als Mittel ergab sich für

	1.	2.	3.	4.	5.
Eisenoxyd	0,22 gr.	0,196 gr.	0,42 gr.	0,28 gr.	1,4 gr.
Manganoxyd	—	—	—	—	0,09 gr.

100 Gran Porcellanerde verloren beim Ausglühen an Wasser:

1.	2.	3.	4.	5.
11 gr.	10 gr.	11 gr.	10,90 gr.	10 gr.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Sorten Porcellanerde ist demnach:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselerde	52,0 gr.	55,0 gr.	53,0 gr.	60,0 gr.	55,5 gr.
Thonerde	35,0 -	33,5 -	34,0 -	27,0 -	32,0 -
Eisenoxyd	0,22 -	0,19 -	0,42 -	0,28 -	1,4 -
Manganoxyd	—	—	—	—	0,09 -
Wasser	11,0 -	10,0 -	11,0 -	10,90 -	10,0 -
	98,22gr.	98,69gr.	98,42gr.	98,18gr.	98,99gr.
Verlust	1,78 -	1,31 -	1,58 -	1,82 -	1,01 -
			100,00gr.		

XI.

Ueber die Anwendung des Drummond'schen Lichtes zur öffentlichen und zur Privaterleuchtung.

Von

GAUDIN.

(Compt. rend. T. VI, p. 861.)

Ich übergab im Jahr 1836 der Academie ein versiegeltes Paquet, um mir die Priorität einiger Versuche und einiger Entwürfe zu sichern, welche sich auf die Anwendung des Drummond'schen Lichtes zur öffentlichen und Privaterleuchtung bezogen und erst bekannt werden sollten, wenn ich meine Arbeit darüber vollendet hätte.

Dieses Paquet, um dessen Eröffnung ich heute bitte, enthält, wie man sehen wird, den Plan zu einem Gebläse mit getrennten Gasarten; ich gebe dort zugleich an, dass die Magnesia und das Iridium mit Vortheil die Stelle des Kalks vertreten können, wenn sie auf eine bestimmte Art und Weise dargestellt und behandelt werden.

Jetzt habe ich von diesem Plane nichts als einige Principien beibehalten, und ich wende im Allgemeinen nur den Sauerstoff, Weingeist und Kalk an, aber mit einer Bereitung und Behandlung, welche das mögliche Maximum des Lichtes giebt.

Der Kalk, wie ich ihn anwende, ist, wie ich glaube, im krystallinischen Zustande, denn man sieht auf seiner Oberfläche eine unzählige Menge von Facetten glänzen, und er spaltet

sich an der Luft nur gut, wenn er bei der Kirschrothglühhitze bereitet worden ist. Die Säuren lösen ihn ohne Gasentwickelung, aber mit bedeutender Wärmeentbindung auf.

Eine wichtige Folge dieser Art, den Kalk zu präpariren, ist, dass man daraus Tiegel und Röhren anfertigen kann, so dünn wie Eierschalen und eben so unschmelzbar wie reines Iridium.

Sie lassen sich mit der äussersten Genauigkeit formen und erleiden nicht die geringsten Risse bei dem Schmelzpuncte der Thonerde *); dabei ist ihre Härte ausserordentlich gross, so dass sie gewiss einmal gestatten wird, Platina mit seinen Legirungen von Palladium, Rhodium, Iridium u. a. zu giessen.

Ich finde, dass das Platin, legirt mit einer ansehnlichen Menge Iridium (ungefähr $1/_{10}$) und geschmolzen, sehr hämmerbar ist, sehr glänzend auf dem Schnitt und nicht wie das reine Platin anläuft; ausserdem kann die Legirung gehärtet werden, was dahin führt, unoxydirbare Metallspiegel zu machen, indem man das Kupfer mit einer solchen Legirung bekleidet.

Für die fragliche Erleuchtung wende ich nur ungern den Weingeist an; ich benutze, im Gegentheil, mit gewissen Vortheilen alle andern brennbaren Flüssigkeiten, und das gemeinste Material von allen, das Terpentinöl, ist das beste von allen. Das Terpentinöl, durch atmosphärische Luft genährt, dampft durchaus nicht und geht in die blaue Flamme über, wenn man zuviel Luft hinzulässt; mit der hinreichenden Luftmenge giebt es eine viel weissere Flamme als die Carcel'sche Lampe und kostet, bei gleichem Lichte, die Hälfte von dem, was die Kerzen kosten, wenn man das Pfund Terpentinöl zu 50 Centimen rechnet (4 Sgr. preuss). Mit Sauerstoff verhält sich diess ganz anders. Man erhält eine Flamme von blendender Weisse, welche hundert und funfzig mal mehr leuchtet als das Gaslicht; und, eine sehr auffallende Erscheinung, es ist sehr schwer, das Rauchen zu verhindern. Alle Flüssigkeiten, deren Flammen an der Luft dampfen, befinden sich in demselben Falle, sind aber viel theurer.

Der Kalk, wie ich ihn bereite, ist durchscheinend, we-

*) Man erinnert sich, dass Hr. Gaudin sich dieses Mittels bediente, künstliche Rubine darzustellen. Dieses Journal, Bd. XII, S. 448.

nigstens bis auf den Punct, dass er im Verhältniss seiner Dicke leuchtet. Diess war eine entscheidende Frage für die grossen Leuchtthürme, sie ist zu ihrem Vortheile gelöst worden. Ich habe verschiedene Verfahrungsarten erdacht, um mit dem Sauerstoffgas eine blendende Flamme zu erhalten, welche ich *Sternenflamme* nenne (*flamme sidérale*); aber diese Mittel sind nur im Grossen anwendbar; auch habe ich die Freude gehabt, diese Art von Flamme vollkommen mit dem Terpentinöl zu erhalten. Ich glaube auch, es würde sehr leicht sein, die leuchtende Wirkung einer gegebenen Menge von Leuchtgas zu erhöhen, wenn man mein Verfahren dabei befolgte. Es ist möglich, dass diess das Licht mit Hülfe einer vollkommneren Verbrennung verdoppele und verdreifache, und dass man ihm Wasserstoffgas, aus Zink und Wasser bereitet, substituiren könnte, was das angenehmste von allen sein würde, da dann nichts als Wasser gebildet würde *). Endlich, ich kann es jetzt mit Sicherheit sagen, sind wir zu einem Augenblick gelangt, wo alle Erleuchtungsarten eine gründliche Umwandlung erfahren müssen; denn eine gegebene Lichtmenge, erhalten durch Sauerstoffgas, ist, man kann daran nicht zweifeln, weit wohlfeiler als durch Leuchtgas, besonders wenn man sich der Darstellungsweise des Sauerstoffs bedient, welche ich kenne. Mit Hülfe meiner Zusammenstellung ist diese Erleuchtungsart ganz gefahrlos geworden, und da man hundertmal weniger Sauerstoff braucht als Leuchtgas, um dieselbe Lichtmenge zu erzeugen, so folgt daraus, dass sie viel transportabler ist.

XII.

Ueber einige neue Verbindungen des Chlors, Jods und Broms.

Von

MILLON.

(*Compt. rend. T. VI. p. 499.*)

Als ich der Academie die Mittheilung über die Existenz der

*) Der Hr. Verfasser scheint nicht die Unbequemlichkeiten zu kennen, welche durch eine grosse Quantität brennenden Wasserstoffs erzeugt werden. Wollte man diese vermeiden, müsste man völlig reines Zink anwenden, was die Kosten ausserordentlich erhöhen würde. Md.

Chlorsalze, Bromsalze und Jodsalze machte, wusste ich nicht, dass Hr. H. Rose sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt habe. Als ich seine Arbeit kennen lernte, fand ich, dass die Resultate dieses Chemikers mit den meinigen übereinstimmen; abgesehen davon, dass die Betrachtungen, zu denen er gelangt ist, von denen abweichen, welche ich aufstellen zu dürfen glaubte.

Die Verbindungen, welche Hr. Rose erhalten hat, sind von ihm als Verbindungen des Chlorschwefels mit den Chlorüren des Zinks, des Titans, Arseniks und Antimons angesehen worden; aber er weist dessenungeachtet die Idee zurück, dass es Chlorsalze sein könnten, da, wie er sagt, diese Verbindungen des Chlorschwefels alle mit den Metallen statthaben, deren entsprechende Oxyde die Functionen der Säuren haben, so dass er einfach annimmt, die sauren Chlorüre könnten sich unter einander verbinden, ganz so, wie sich die basischen Chlorüre unter einander vereinigen, wie es aus der älteren Arbeit von Hrn. v. Borsdorff hervorgeht.

XIII.

Bildung eines krystallisirten Chlorschwefels.

Von

MILLON.

(Compt. rend. T. VI, p. 207.)

Hr. Millon liess einen Strom von Chlorgas in rothen Chlorschwefel, welcher schon mit diesem Gas gesättigt zu sein schien, streichen und erhielt dadurch Krystalle, welche eine höhere Chlorstufe darstellen.

Die Krystalle waren gelb, stiessen einen starken Geruch nach Chlorschwefel aus, verflüchtigten sich schnell und vollständig, indem sie weisse Dämpfe bildeten. In Wasser geworfen, erzeugten sie ein Geräusch, wie ein hineingetauchtes glühendes Eisen, dabei verschwinden sie augenblicklich und erzeugen einen unbedeutenden Niederschlag von Schwefel.

Eine Eigenschaft, welche für eine höhere Chlorverbindungsstufe vollkommen charakteristisch erscheint, ist die, dass sie sich sehr leicht in gelbem Chlorschwefel, welcher über einem Ueberschuss von Schwefel abdestillirt war, auflösen und ihn stark roth färben.

XIV.
Ueber einige neue Stickstoffverbindungen und den Zustand des Stickstoffs in mehreren Verbindungen.

Von

MILLON.

(Compt. rend. T. VI, p. 353.)

1) Das Brom, das Cyan und das Schwefelcyan bilden mit dem Stickstoff analoge Verbindungen wie das Jod und das Chlor.
2) Diese Verbindungen sind nicht allein aus Chlor, Jod und Brom gebildet, sondern enthalten auch Ammoniak.
3) Der Stickstoff und das Ammoniak scheinen sich nicht in Verhältnissen darin zu finden, welche erlauben, ihnen die Formel der Amide zu geben.
4) Die Verbindung des Ammoniaks mit dem Jod, das *Ammoniure d'iode*, ist eine bestimmte Verbindung von Stickstoff, Jod, Ammoniak mit jodwasserstoffsaurem Ammoniak.
5) Die Producte, welche aus der Einwirkung des gasförmigen Ammoniaks auf die wasserfreie schweflige Säure und auf den Chlorschwefel hervorgehen, können als Verbindungen angesehen werden, die dem *Ammoniure d'iode* analog sind.

---

1) Die Verbindungen des Stickstoffs mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod sind wirkliche Säuren, denen die Stickstoffmetalle zu Basen dienen würden.
2) Die Niederschläge, welche das Ammoniak in mehreren Salzen erzeugt und welche man jetzt als Metallamide zu betrachten geneigt ist, sind Stickstoffmetalle, verbunden mit Ammoniak.
3) Das Ammoniak spielt in diesen verschiedenen Verbindungen ganz die Rolle des Wassers in Beziehung zu Basen und Säuren.
4) Das Chlor, Brom, Jod bilden in ihren Verbindungen mit Schwefel, Phosphor, Kohle u. s. w., die noch so wenig bestimmt sind, ebenfalls Säuren, welche sich mit den entsprechenden Basen verbinden könnten. Diese Basen würden die Chlorüre, Bromüre und Jodüre der Metalle sein.
5) Mit einem Worte, der Stickstoff, das Chlor, das Brom,

das Jod können in den ternären Verbindungen zwischen einem Metall und einem Metalloïd vollkommen die Stelle des Sauerstoffs, Schwefels, Selens und Tellurs spielen. Man würde also Stickstoffsalze, Chlorsalze, Bromsalze, Jodsalze haben, ganz wie man Sauerstoffsalze und Schwefelsalze hat.

XV.
Untersuchung der Balsame.

Von

E. FRÉMY.

(Compt. rend. T. VII, p. 250.)

Ich habe gefunden, dass die bis jetzt für die Zusammensetzung der Balsame *) angenommenen Ideen nicht richtig sind, denn die am besten charakterisirten Balsame enthalten keine Benzoësäure.

Ich habe mich besonders mit dem Perubalsam beschäftigt, welcher in gewisser Hinsicht der ursprüngliche Balsam ist, und dabei gefunden, dass er durch seine Oxydation eine Substanz liefert, die vollkommen identisch mit dem Tolubalsam ist.

Der gereinigte Perubalsam zeigt die grössten Analogien mit den fetten Körpern. Er enthält eine flüssige Materie, welche vollkommen dem Oleïn gleicht und welche, wie dieses, unter dem Einfluss der Alkalien sich verseifen lässt und dabei eine dem Glycerin ganz ähnliche Substanz erzeugt, und ein Kalisalz, das nichts anderes als zimmtsaures Kali ist.

Diese Verseifung geht vor sich ohne Entwicklung eines Gases und Absorption von Sauerstoff.

Es setzt sich meist im Perubalsam eine krystallinische Materie ab, die isomerisch mit dem Zimmtöl ist und sich beim Erhitzen mit geschmolzenem Kali in Zimmtsäure und Wasserstoffgas zerlegt. Dieser Körper, welcher, wie man sieht, alle die Reactionen des Cinnamylwasserstoffes zeigt, liefert bei der Behandlung mit Chlor, Cinnamylchlorid.

Die flüssige Substanz des Perubalsams verwandelt sich in Harz, die krystallinische giebt die Zimmtsäure. Endlich ent-

*) Mit dem Namen der Balsame bezeichnen die Franzosen bekanntlich, nicht wie wir die flüssigen Harze, sondern diejenigen, von welchen man bisher glaubte, dass sie Benzoësäure enthielten, ohne Rücksicht auf ihre Consistenz, z. B. Benzoë, Tolubalsam etc. E.

halten der Peru- und Tolubalsam, wenn sie der Luft ausgesetzt worden sind, Zimmtsäure und nicht, wie man allgemein annahm, Benzoësäure.

XVI.
Ueber Storax liquida, Zimmtsäure etc.

(Briefliche Mittheilung von R. F. Marchand.)

Durch Hrn. Apotheker Eduard Simon hieselbst bin ich veranlasst worden, eine genaue Untersuchung der in der *Storax liquida* enthaltenen Substanzen zu unternehmen. Die merkwürdigsten Stoffe, welche darin enthalten sind, und welche Bonastre dargestellt und O. Henry analysirt hat, sind ohne Zweifel ein flüchtiges Oel, welches aus $C_2 H_3$ bestehen würde, und der indifferente Stoff, das Styracin, welches aus $C_{28} H_{25} O_5$ zusammengesetzt wäre. Ich habe diese Formel nach Henry's Angabe berechnet. Ich zweifle, dass das Styracin, welches Hr. Simon erhalten hat, dasselbe wie das erwähnte ist. Die Analyse, welche ich in diesen Tagen damit anstellen werde, wird diess sogleich ausser Zweifel setzen. Der merkwürdigste Körper indessen, welcher in dem Balsam enthalten ist, scheint mir ohne Zweifel die Säure zu sein. Bonastre hat sie für Benzoësäure erklärt, und diese Annahme hat sowohl für dieses Harz als auch für alle ähnlichen so lange gegolten, bis Herr Frémy und Herr Plantamour, welcher letztere bei der vorigen Versammlung der Naturforscher in Freiburg schon ausführlich darüber gesprochen hat, nachgewiesen haben, dass es Zimmtsäure sei. Hr. Liebig machte Hrn. Simon, der sich eine grosse Menge dieser Säure aus dem Storax verschafft hatte, darauf aufmerksam, dass leicht auch diese Säure Zimmtsäure sein könne. In der That ergab sich dieses unzweifelhaft durch die Destillation derselben mit Salpetersäure; es erzeugte sich nämlich eine sehr bedeutende Menge Bittermandelöl. Hr. Simon beschäftigt sich jetzt damit, eine grosse Quantität dieser Säure darzustellen, welche Gelegenheit zu einer ausführlichen Untersuchung über diese merkwürdige Substanz geben wird. Ich habe bis jetzt mehrere Silbersalze dieser Säure untersucht; unter andern das saure Silbersalz, welches 29,34 % Ag. enthält ferner das neutrale, welches jedoch nur 43,68 % Ag. und ein Atom Krystallwasser enthält, welches bei 100° C. nicht entweicht. Wird die Säure mit Kalk destillirt, so geht

ein dickes braunes Oel über, welches schwerer als Wasser ist; wird dieses rectificirt, so bleibt ein brauner Theer zurück, während eine vollkommen farblose Flüssigkeit überdestillirt. Da der kaustische Kalk dabei in kohlensauren umgewandelt wird, so kann man vielleicht dieses Oel analog dem Benzin betrachten, und ihm den vorläufigen Namen *Cinnamomin* geben. Auch eine Zimmtschwefelsäure habe ich erhalten, durch Vereinigung der Zimmtsäure mit wasserfreier Schwefelsäure. Das Barytsalz krystallisirt sehr schlecht, besser das Zinksalz.

XVII.

Ueber das Formomethylal.

Von

MALAGUTI.

(*Compt. rend. 1838. T. VII, p. 491.*)

Das von Hrn. Gregory entdeckte *Formomethylal* ist ein Körper von ungemeiner Wichtigkeit, denn es schliesst sich, vermöge seiner Zusammensetzung an eine der angesehensten Aethertheorien, indem es dieselbe sehr mächtig unterstützt.

Man nimmt an, das Formomethylal sei ein dreifach basischer ameisensaurer Methylenäther, analog dem Acetal, welches gleichfalls als dreifach basisch essigsaurer Aether betrachtet wird.

Um festzustellen, ob das Formomethylal in der That die Constitution besitze, welche man ihm zuschreibt, zersetzte ich ein Atom desselben, in der Absicht, ein Atom Ameisensäure daraus auszuscheiden. Indessen gelang es mir nur, ein halbes Atom daraus darzustellen, Holzgeist und ausserdem noch einen eigenthümlichen Körper mit mehreren Eigenschaften welche, in Ermangelung einer gründlichen Prüfung, ihn mit dem Formomethylal, aus dem er entsteht, könnten verwechseln lassen.

Die Zusammensetzung dieses neuen Körpers, den ich *Methylal* nenne, wird genau durch die Formel ausgedrückt:

$$C_{12}\ H_{16}\ O_4.$$

Die Dichtigkeit seines Dampfes beträgt 2,6 = 4 Volumen, während die Formel für das Formomethylal

$$C_{16}\ H_{20}\ O_6$$

ist und die Dichtigkeit seines Dampfes 2,4 oder 6 Volumina beträgt.

Man sieht, dass, wenn man die Formel des Methylals von der des Formomethylals abzieht, ein halbes Atom ameisensaures Methylen bleibt

$$\begin{array}{lll} C_{16} & H_{20} & O_6 \\ C_{12} & H_{16} & O_2 \\ \hline C_4 & H_4 & O_2. \end{array}$$

Das Methylal ist durchsichtig, besitzt denselben Geruch wie das Formomethylal, erfordert ungefähr drei Volumina Wasser, um sich darin zu lösen; Kali scheidet es aus seiner wässrigen Lösung ab. Es ist löslich in Alkohol, kocht bei + 42° C. bei 0,761 M.M. Barometerdruck. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 17° 0,8551.

Ungeachtet des auffallenden Verhältnisses, welches zwischen dem Methylal und dem Formomethylal besteht, ungeachtet der Dichtigkeit des Dampfes des letztern Körpers, welche dieses augenscheinliche und einfache Verhältniss, um mich so auszudrücken, sanctionirt, so ist das Formomethylal dennoch nichts anderes als ein Gemenge von Methylal und ameisensaurem Methylen.

Wenn man Formomethylal, dessen Zusammensetzung man durch äusserst genaue Analysen festgestellt hat, destillirt und das Destillat in gebrochenen Portionen auffängt, so wird man finden, dass jede der Portionen eine andre Zusammensetzung zeigt.

Das Formomethylal, welches ich zu meinem Versuche anwendete, gab bei den Analysen Zahlen, die mit denen der Rechnung zusammenfielen. Bei der Analyse der ersten Portion des Destillats fand ich darin 2,3 % Kohlenstoff zu wenig, und im Gegentheil fand ich bei der Analyse der letzten Portion 1,1 % Kohlenstoff zu viel. Hinsichtlich der Natur des Methylals sind meine Versuche noch nicht so weit vorgeschritten, dass ich darüber entscheiden könnte, aber ich kann mit Sicherheit behaupten, dass das Methylal durch Einwirkung gewisser oxydirender Körper sich in Ameisensäure umwandelt.

Ich kann nicht sagen, ob sich zugleich Holzgeist bildet, denn meine Verfahrungsweise hindert mich, diesen Körper zu isoliren, selbst ihn zu erkennen.

Welches aber auch die Natur des Methylals sein mag, es ist nichts weniger als das Formomethylal entfernt, ein dreifach basischer Aether zu sein, wie man angenommen hatte, es ist nichts als ein Gemenge von ameisensaurem Methylen, und einer Substanz, welche mit den zusammengesetzten Aetherarten nicht verglichen werden kann.

XVIII.

Ueber die Papierfabrication aus der Rinde des Maulbeerbaumes.

Von

GÉRARD und DE PRÉDAVAL.

(Compt. rend. T. VI, p. 145.)

Man hat schon seit langer Zeit vorgeschlagen, den Brei der Maulbeerbaumrinde statt des Lumpenzeuges bei der Papierfabrication anzuwenden; aber bis jetzt ist dieses Verfahren niemals im Grossen angewandt worden, da es an einem einfachen und ökonomischen Verfahren fehlte, um von dem faserigen Theile der Maulbeerbaumrinde die Bruchstücke der Epidermis zu trennen, welche niemals ihre braune Farbe verlieren und die Weisse des Papiers beeinträchtigen. Diese Schwierigkeit verschwand bei einem neuen von den Verfassern angewandten Fabricationsverfahren, welches folgendes ist:

Die Rinden, zu irgend einer Jahreszeit gesammelt, werden mit einer concentrirten Kalkmilch gewaschen und dann getrocknet; man lässt sie alsdann durch die Mühle gehen, darauf durch die Beutelkammer, welche von der Epidermis den Splint und die faserige Substanz trennt. Diese letztere wird durch das Windrad von dem Holze geschieden, und dann hat man nichts mehr nöthig, als zu bleichen, um dieselben sogleich zur Papierfabrication anwenden zu können.

Der Academie wurden 6 Proben des Papieres vorgelegt.

XIX.

Literarische Nachweisungen.

Annalen der Pharmacie. Octbr. 1838.

Ueber die Constitution der Hippursäure. Von Fehling. (Durch Behandlung mit Bleihyperoxyd giebt die Hippursäure *Benzamid*, während die Säure $C_4 H_2 O_3 + aq.$, um deren Bestandtheile das Benzamid sich, von der Hippursäure unterscheidet, oxydirt wird und Kohlensäure liefert.)

Beobachtungen über das Verhalten der Ferrocyanverbindungen. Von Campbell. (Blutlaugensalz, an der Luft geschmolzen, liefert cyansaures Kali, das durch Alkohol ausgezogen wird.

Versuche, welche die Existenz einer neuen Classe von Cyanverbindungen anzudeuten scheinen u. s. w.)

Zusammensetzung von Fibrin, Albumin, Leimzucker, Leucin u. s. w. Von Mulder.

Einwirkung des Chlors auf Chloraldehyden und auf das Oel der holländischen Chemiker. Von Regnault.

Oxydation des Eisens durch Eisenoxyd. Von Wöhler. (Eisenoxyd, mit metallischem feingetheiltem Eisen in Wasser gekocht, giebt Wasserstoffentwickelung, während sich Eisenoxydoxydul bildet.)

Praktische Bemerkungen. Von Jahn. (Resina Jalappae, Schwefelsäuregehalt des Eisenoxydes, schwefelsaures Manganoxydul, Löslichkeit des Kupferoxyduls in kohlensaurem Wasser u. s. w. betreffend.)

Ueber metallene Schornsteine und die Nachtheile ihrer Anwendung. Von Kuhlmann. (Sind wegen leichter Zerstörbarkeit und Gefährlichkeit zu verwerfen.)

Ueber den relativen Werth der Wallrath- und Wachskerzen zum Luxusgebrauche. Von Mohr. (Die Wallrathkerzen sind in ökonomischer Hinsicht vortheilhafter.)

Einfluss des Raffinirens auf die Lichtstärke der Oele. Von Mohr. (Raffinirtes Oel verbrennt schneller, die Lichtstärke nimmt aber bei rohem Oel schneller ab.

Literatur.

C. Winkelblech, Prof. in Marburg, Elemente der analytischen Chemie. Lief. 1. 1838. Marburg und Leipzig, Elwert 8. 5/6 Tlr. (Die zweite und letzte Lieferung folgen demnächst.)

J. P. Salaignac, Essai d'analyse chimique de l'eau sulfureuse de Garris. (Hautes-Pyrénées) Bayonne. 8. 5 B.

F. F. Runge, technische Chemie der nützlichsten Metalle für Jedermann. Abthl. I, mit 12 natürl. Tafeln. Berlin, Sander. 8. 3 Thle.

Soubeiran, Handbuch der pharmaceutischen Praxis. Lief. 1 und 2. Deutsch bearbeitet von F. Schödler. Heidelberg, Winter 8. 1838.

P. F. Meissner, neues System der Chemie organischer Körper. Mit steter Berücksichtigung der Functionen in der organischen Natur und der Medicin. Wien, Mösle's W. 4 Thle.

J. F. Simon, die Frauenmilch nach ihrem chemischen und physiologischen Verhalten. Berlin, O. Förster. 15 Sgr.

Ottavio Ferrario, Corso di Chimica generale. Fasc. VI. Mil. 8. 2 Lire.

XVI.

Beiträge zur Chemie der Pflanzenfarben.

Vom
Prof. HÜNEFELD,
in Greifswald.

Der Leser betrachte die unten folgende Mittheilung von Versuchen *über das Verhalten der Pflanzenfarben zu verschiedenen Flüssigkeiten, besonders zu Aether und Terpentinöl, und zu einigen anderen Stoffen,* als eine Fortsetzung der Versuche, welche früher über die Vervollkommnung des Pflanzentrocknens (siehe *Erdm. Journ. für techn. und ökon. Chemie Bd. X, 1. Heft*) und über das Verhalten der atmosphärischen und anderer natürlicher oder unmittelbarer Einflüsse auf die Blüthenfarben (siehe *dieses Journ. Bd. IX, 4. Heft. 1836*) von mir publicirt worden sind. Da ich diesem Gegenstande eine fortdauernde und, wenn ich nicht daran verhindert werden sollte, noch mehrjährige Aufmerksamkeit schenken werde, so hoffe ich, noch oft nicht unwichtige Beiträge zur Chemie der Pflanzenfarben mitzutheilen. Die gegenwärtigen (*vom Jahre* 1837—38) dürfen eben so wohl einen botanischen *wie* chemischen Werth sich beilegen. Ich führe sie so an, wie ich sie in meinem Diarium notirt habe. In Bezug auf die Mittheilungen von 1831 und 1836 will ich zuvor bemerken, dass ich nun schon 7 Jahre blaue Blüthen in einem hermetisch verschlossenen, durch Chlorcalcium vollkommen trocken gemachten Raume unverändert verwahre und es sich bewährt hat, dass auch der stärkste Sonnenbrand die Farbe nicht bleicht, wenn jene Bedingungen erfüllt werden. Aber ich muss ausdrücklich bemerken, dass ich bis jetzt nur mit blauen Blüthen den Versuch anstellte. Wie die übrigen Blüthenfarben sich hierbei verhalten, werde ich künftiges Jahr erforschen. Die nachfolgende Arbeit liegt schon zwei Jahre unpublicirt. Seit dieser Zeit sind einige sehr wichtige Versuche über Pflanzenfarben bekannt gemacht worden, ganz vorzüglich die von Berzelius: *Einige Untersuchungen über die Farbe, welche das Laub verschiedener Baumgattungen im Herbste vor dem Abfallen annimmt, Poggend. Annalen 1837. 11*). Sie sind Objecten gewidmet gewesen, die mit denen, welche ich verfolgte, sehr nahe zusammenhängen und, wo sie

convergiren, sind auch die Resultate der Versuche im Wesentlichen übereinstimmend. Als wichtige Uebereinstimmungen hebe ich Folgendes heraus: dass 1) in den Farben der verschiedenen Pflanzentheile: Wurzeln, Blätter, Blüthen, Früchte, hinsichtlich ihres Stofflichen nicht die Gleichheit und Aehnlichkeit sich zeigt, wie man es aus den sinnfälligen Eigenschaften vermuthen möchte, und Einige es ausgesprochen haben; 2) sehr wenige Farbenveränderungen in der Pflanze nur allein durch die Wirkung acider oder basischer Stoffe zu Stande kommen und die Angaben von Macaire sich nicht bewähren, dass sich vielmehr ohne ungestörte Fortdauer der ursprünglich determinirten Wechselwirkung zwischen Vegetation, Licht, Erde und Atmosphäre, die ja allerdings auch chemische Processe involvirt, um die sich eben die Frage der Chemie dreht, keine Pflanzenfarbe erzeugt, die dem noch organischen Zusammenhange der Pflanze angehörte; dass 3) die leicht oxydablen Extractivstoffe, die höchst wahrscheinlich in sehr verschiedenen Variationen, analog den ätherischen Oelen und organischen Pigmenten, erzeugt werden, sehr wichtige Mittel in den stofflichen Veränderungen der Pflanze sein dürften. Berzelius sagt im obigen Aufsatze: „Hieraus scheint es, als erlitte der Holzstoff im Laube einen wahren Färbungsprocess auf Kosten des Extractivstoffs, wenn dieser von der Luft getroffen wird und Gelegenheit erhält, Absatz zu bilden, welcher sich dann mit dem Holzstoff verbindet“ u. s. w. An einer andern Stelle, wo gelehrt wird, das Roth der Johannisbeerblätter auszuscheiden (Weingeist, Destillation, essigsaures Blei —), bemerkt Berzelius: „Hierbei bildete sich eine Bleiverbindung des Farbstoffs, welche durch andere in der Lösung befindliche Stoffe, nämlich Pflanzensäuren, Extractivstoff, dessen Absatz u. s. w., sogleich wieder zersetzt wurde.“ Hiermit vergleiche man die letzteren Seiten meines Aufsatzes.

Eine sehr schnelle Zersetzung erleiden auch die Blüthenfarben, wenn man ihren Auszügen den Extractivstoff hinzufügt, welcher mittelst schwacher Erhitzung von Galläpfelpulver, Wasser und Braunstein erzeugt wird. Von diesem Stoff werde ich an einer andern Stelle dieses Journals sprechen. Es ist auch fast nur der oxydirte Extractivstoff, welcher es unmöglich macht, wässrige Extractionen wenn sie nicht möglichst concentrirt sind,

lange zu conserviren, namentlich eine Kaffeeessenz für die Dauer zu erhalten. Ueber diesen Gegenstand behalte ich mir einen besonderen Aufsatz vor.

Berzelius sagt a. a. O. „Es ist eine allgemeine Meinung, dass die rothe Farbe der Blüthen, Blumen und Beeren eigentlich blau und nur durch Einwirkung einer Säure roth geworden sei u. s. w. Es ist mir indessen nicht geglückt, ein Blau daraus darzustellen.“ Diese Ansicht kann ich nicht ganz theilen; denn es ist mir bei verschiedenen rothen und bläulich-rothen Blüthen, z. B. Päonien, Stiefmütterchen, Iris, gelungen, sie durch sehr allmählige Zusätze von Natronbicarbonat oder auch von Pflanzenalkalien, namentlich Morphium, dunkelblau zu färben. Indess das Roth der Blätter, der Stengel, war dieser Bläuung nicht fähig. Vergl. auch *m. Aufsatz v. J. 1836 a. a. O.* Hinzufügen will ich auch noch, dass die bräunlich und röthlich gewordenen Blätter von *Prunus, Cerasus, Rhus* u. a. m. in mit schwefliger Säure gesättigtem Weingeist erst wieder gelb werden, so dass das Pigment nun auflöslich wird.

Verhalten der Pflanzenfarben zu verschiedenen Flüssigkeiten, besonders zu Aether und Terpentinöl, und zu einigen anderen Stoffen.

1. Versuch. Es wurde vermuthet, dass sich die Farben, die sich den Extractivstoffen anschliessen, in Aether halten möchten: Frische Petalen der *blauen Veilchen* wurden mit Aether übergossen; derselbe drang rasch ein, verdrängte zuerst Luft, dann Wasser, endlich das Pigment als ein schön blaues Liquidum, welches sich unter dem Aether absetzte. Bei längerer Einwirkung desselben erschienen die Blüthen ganz farblos, so dass ihr Bau sehr genau betrachtet werden konnte. Lässt man das verdrängte blaue Liquidum unter dem Aether und den entfärbten Petalen stehen, so zieht sich die Farbe allmählig in's Bläulichgrüne und wird zuletzt farblos; setzt man zu dem Liquidum Wasser, so vergeht das Blau fast sofort, wenn zugleich die Luft darauf wirkt; dagegen hält es sich, wenn man es, durch einen Scheidetrichter gesondert, in gelinder Wärme im Exsiccator bis zur Trockne verdampft.

2. Vers. Auf die *Veilchenpetalen* wurde Terpentinöl ge-

gossen; das Oel drang schnell ein, vertrieb etwas Luft und Wasser, aber kein Pigment; nach einigem Stehen entfärbten sich die Blüthen vollkommen.

3. Vers. Es wurden die Petalen *verschiedener gelbblühender Syngenesisten* in Aether gethan: derselbe drang ziemlich rasch ein, vertrieb etwas Luft und Wasser, verdrängte aber kein Pigment, vielmehr blieb der grössere Theil desselben in den Petalen, der kleinere wurde im Aether gelöst. Aus den Petalen von *Tausendschön* verdrängte der Aether eine schmuzig-rothe Flüssigkeit, die sich nach 12—24 Stunden bis zur Farbe der gänzlich verwelkten Blüthen veränderte. Bei abgehaltenem Lichte zeigte sich dasselbe.

4. Vers. Die Petalen von 1) *Fritillaria imper.*, 2) rothen und blauen Hyacinthen, 3) rothen Tulpen mit gelbem Rande und 4) ein Blatt *(folium)* von *Aconitum* wurden in Terpentinöl gelegt. Die Petalen von 2) wurden bald weiss, die von 1) und 3) verloren erst ihr eingemischtes Roth und wurden rein gelb, dann verschwand auch diese Farbe. Das Aconitumblatt wurde erst bläulich-grün, dann missfarbig, endlich weiss. Das Terpentinöl blieb hier, wie oben, vollkommen farblos, hatte sich aber gewässert, so dass Kalium darin Wasserstoffgas reichlich entwickelte.

5. Vers. Es wurden die Petalen von *1) Tausendschön, 2) Cynogloss. omphal., 3) Viola tricolor, 4) Lamium purp., 5) die Blätter von Aquilegia vulg. und 6) von Schnittlauch* in rectificirtes Terpentinöl gethan; 1) 2) 3) wurden nach kurzer Zeit weiss, ohne dass sich das Terpentinöl färbte, doch hielt sich das Gelb im Grunde der *Viola tricolor* ziemlich lange. Die Blätter von 4) waren bräunlich-gelb, die von *Aquileg. vulg.* ziemlich gelb, die von 6) fast weiss geworden. Nach längerem Einwirken des Terpentinöls (8—14 Tage) entstand vollkommene Bleichung bei allen. Die aus dem Oel herausgenommenen Blüthen, bei gelinder Wärme getrocknet oder auf Fliesspapier entölt und nun auf Wasser gelegt, nahmen ihre erste Farbe nicht wieder an: das Oel verliess das Gewebe nicht.

6. Vers. *Dunkelblaue Hyacinthen - Petalen* wurden in Aether gelegt: derselbe drängte das Pigment zunächst an die Spitzen der Blüthen, dann aber ganz heraus, eine schön blaue Tinctur absetzend, die sich unter dem Aether allmählig röthete und dann endlich farblos wurde. Das Grün der Blätter von

Aconitum verhielt sich im Aether anders wie das von *Polemonium*, *buntem Grase* u. a. m.; jenes nahm bald die Todesfarbe an, dieses blieb eine Weile unverändert und erblasste endlich.

7. Vers. Verschiedenfarbige Blüthen von *Aurikeln* (braune, rothe, dunkelroth-gelb, gelb, rosa, violett u. a. m.) wurden in Aether gelegt. Die Farben verschwanden bis auf die gelben Nuancen, die sich hielten. Eben so verhielten sich ähnlich gefärbte *Tulpenpetalen*. Die blauen Petalen der *Vinca* wurden im Aether bald ganz weiss, und eine röthlich-gelbe (todesfarb.) Flüssigkeit sonderte sich aus. Aus den *Levkoien-Blüthen* verdrängte der Aether ein schön rothes Pigment, welches, abgesondert und getrocknet, s. *1. Vers.*, sich hielt. Die Petalen von *Primula veris* behielten ihr Gelb sehr lange im Aether.

8. Vers. Es wurden *verschiedene trockne Blüthen* von *Convolvulus tricolor*, *Viola tricolor*, Malven, Polemon. u. a. in über geglühtem salzsauren Kalk destillirtes Terpentinöl gethan. Nach längerem Stehen wurden die Blüthen gebleicht, bis auf das Gelb in den Petalen von *Viola tric.* Eben so wirkte der möglichst entwässerte Aether, jedoch langsamer. Es wurden nun dieselben Blüthen über geglühtem salzsaurem Kalk getrocknet und in die möglichst entwässerten genannten Flüssigkeiten gethan. Die Blüthenfarben hielten sich bis jetzt unverändert (seit 10 Monaten).

9. Vers. Die schön gefärbten Petalen von *Camellia japon.* wurden in Aether gelegt. In kurzer Zeit wurden sie missfarbig (Todesfarbe); das verdrängte Fluidum war bräunlich-gelb. Der Aether war fast ganz farblos und hinterliess beim Verdampfen nur eine Spur einer harzigen Substanz, aus welcher Wasser nichts auszog. Das verdrängte Liquidum, mit Wasser verdünnt und mit Eisensalz versetzt, wurde bräunlich-grün und gab einen ähnlich gefärbten Niederschlag (Extractivstoff-Eisenoxydoxydul).

10. Vers. Es wurden die Petalen von *Scilla amoena*, *Vinca*, *Cheiranthus Cheiri* in Weingeist, Aether, Terpentinöl, Steinöl gleichzeitig gethan. Im Weingeist vergingen die Farben der ersten zwei sehr bald; das Gelb des dritten wurde nach längerer Einwirkung zum Theil ausgezogen, während jedoch ein anderes Gelb, das Orangegelb, der auflösenden Wirkung zu widerstehen schien. Eben so verschwanden diese Blüthenfarben

im Aether, ohne dass er sich färbte; hier setzte sich aber ein missfarbiges (todesfarb.) Liquidum ab. Im Terpentinöl geschah die Bleichung am schnellsten und auch das Gelb des Cheir. Cheiri verlor sich endlich ganz. Es wurden die Petalen von *Viola tricolor* und *Myosotis scorp.* in Krĕosot gebracht; es zeigte sich lange indifferent; erst nach *langer* Einwirkung wurden die Blüthen missfarbig.

11. Vers. Es wurden verschiedene Blätter, welche zuerst grünlich-roth oder röthlich-blaugrün sich entfalten, weiterhin aber grün werden, so wie solche, welche diese Farbe beibehalten, z. B. *Chenopod.*, *Atriplex*, desgleichen *röthliche, späterhin ganz grün werdende Stengel* von Rosen, *Aquileg.*, *Oenothera* u. a. in Aether gethan. Das Roth wurde verdrängt und eine röthliche Flüssigkeit sammelte sich unter dem Aether, während das Grün nun so rein erschien, wie es bei jenen von selbst wird. Besonders überraschend ist diess bei *Atriplex hortensis:* der Aether verdrängt augenblicklich aus den rothen Blättern und Stengeln eine schön rothe Flüssigkeit und hinterlässt sie *grün.* — Dagegen werden *roth gewordene Blätter* nicht grün, sondern es verdrängte der Aether aus ihnen ein röthliches oder bräunlich-rothes Liquidum, und das restirende Blatt erschien röthlichbraun; so war auch das *Roth der Rippen* der *Betablätter* ziemlich constant und verschieden von diesem und jenem Roth.

12. Vers. Aus *Sambucus*-Blättern verdrängte der Aether ein braunes Liquidum und färbte sich schön grün. Diese Tinctur erscheint bei durchgehendem Lichte intensiv grün, bei reflectirtem dunkel purpurn. Aus den noch grünen Beeren des Sambucus zieht der Aether nur etwas Gelb aus; aus den grünen Beeren der *Bryonia off.* extrahirt der Aether auch nur etwas Gelb.

Eine *Scilla amoena*-Blüthe, welche so eben im Aether ihre Farbe verloren, ohne dass dieser etwas anderes als Wasser und Luft verdrängt hatte, erhielt, herausgenommen und an die feuchte Luft gelegt, ihre Farbe wieder. Dasselbe gelang auch einmal mit einer *Hyacinthen-Corolle.*

13. Vers. Die Petalen von *Iris pumila purp.* wurden in Aether-Weingeist gethan. Es entstand eine schön blaurothe Tinctur, welche nach längerem Stehen röthlich wurde, endlich sich entfärbte, unter Absatz von einigen bräunlich-gelben Flocken.

14. Vers. Eine Reihe der bisherigen Versuche wurde so

wiederholt, dass *das Licht ganz abgehalten wurde*; es wurden nämlich die in Aether, Terpentinöl, Steinöl befindlichen Blüthen in eine Büchse von Serpentin verschlossen. Die Erscheinungen waren gleichwohl dieselben. Dasselbe fand auch statt, wenn nur die *Dämpfe* dieser Flüssigkeiten die Blüthen berührten, bei welchen Versuchen die Petalen trocken wurden.

15. Vers. Aus dem *Cactus phyllant. u. speciosus, rothen Levkoien und Tulpen* wurden schön rothe Säfte verdrängt; die Petalen wurden weiss und vollkommen durchsichtig. Aus den Cactus waren sehr kleine farblose Körnchen verdrängt worden, die sich bei mikroskopischer Betrachtung als vollkommen runde Kügelchen oder Bläschen von glasartiger Durchsichtigkeit, bei der chemischen Untersuchung als Schleimkügelchen erwiesen. Solche Körnchen sieht man auch deutlich in grosser Menge an den Staubgefässen des *Cact. specios.*, aus dessen Petalen der Aether ein zäh schleimiges schön rothes Liquidum verdrängt, welches aber beim langsamen Verdampfen, Wiederauflösen und Filtriren diese Schleimigkeit verliert.

16. Vers. Aus den rothen *Tulpenpetalen* verdrängte der Aether ein schön rothes Liquidum, welches beim Verdampfen über salzsaurem Kalk schön roth blieb und etwas körnig erschien. Der Aether war etwas gelb gefärbt. — Die blauen Petalen von *Syringa* wurden im Aether sogleich schmuzig-weiss und das verdrängte Liquidum hatte eine ähnliche Farbe. *Irisblüthen* liessen das Pigment unverändert verdrängen und wurden endlich vollkommen farblos und durchsichtig.

Die *grün und roth gestreiften gelben monströsen* Tulpenpetalen wurden im Aether zuerst entröthet, dann verschwand das Grün, aber erst nach längerer Zeit, und endlich auch das Gelb; das verdrängte Liquidum war hyacinthfarben.

Das über salzsaurem Kalk destillirte Petroleum verdrängte aus den blauen *Irispetalen* nur einige blaue Tröpfchen; aus den *Levkoienpetalen* wurde das Roth zwischen dem Netz leich verdrängt, langsam aber aus diesem, so dass die Blüthe eine Zeit lang wie ein injicirtes Gefässnetz aussah.

17. Vers. *Maiblumen*, mit Aether geschüttelt und längere Zeit in demselben liegend, lassen die Verdrängung eines gelblich-braunen Liquidums zu. Der Aether giebt beim Verdampfen einen starken reinen Maiblumenduft. — Die *dunkelrothen Tul-*

penpetalen liessen ein schön rothes Liquidum verdrängen, welches einen zusammenziehenden Geschmack besass und Eisensalze blau färbte und fällte. Eben so verhielten sich die Petalen von *rothen Päonien*, doch zeigte das aus diesen verdrängte schöne Pigment mehr Gerbstoff.

18. Vers. Aus *Kornblumen* verdrängte der Aether ein schön himmelblaues Pigment, welches sich, allmählig bis zur Trockniss verdampft und dann verschlossen und vor Lichteinfluss geschützt, hielt. Wenn Aether längere Zeit über Kornblumen steht, so werden sie endlich weiss. Terpentinöl verdrängt etwas Wasser und entfärbt die Blüthen. Die entbläuten Kornblumen wurden vorsichtig destillirt; es ging ein nach Kornblumen riechendes weisslich-trübes Wasser über, welches das Eläopten enthielt. Der Aether, welcher das Pigment verdrängt hatte und beim Verreiben auf der Hand stark nach Kornblumen roch, wurde abdestillirt; der Rückstand enthielt Wachs, Harz und Stearopten. Aus den mit Wasserdampf destillirten Kornblumenpetalen zog Wasser eine bräunliche Flüssigkeit aus, welche sich in der Luft in's Bräunlichrothe färbte. Ueber die näheren Bestandtheile der Kornblumen werde ich späterhin besonders berichten.

19. Vers. Es wurden Kornblumen mit den Stengeln in 1) Terpentinöl, 2) Bittermandelwasser, 3) sehr verdünnte Essigsäure, 4) Wasser mit etwas kohlensaurem Ammoniak, 5) Wasser mit etwas Galläpfelinfusum, 6) gewöhnliches Wasser gestellt: nach 24 Stunden und früher waren die Blüthen weiss in 6); weiss und röthlich in den Spitzen, besonders der innern Blüthentheile in 3); noch blau in 5) 4) 2) 1). Die Petalen in 2) rochen deutlich nach Bittermandelöl, und in 1) hatte sich das Oel durch die ganze Pflanze gezogen, so *dass die Blumen so voll von Terpentinöl waren, dass dasselbe aus der geneigten Blüthe abtröpfelte.* Sie behielt auch ihre Farbe lange, während sie in den andern Flüssigkeiten nach einigen Tagen verging. Aether wurde ebenfalls leicht aufgesogen und dunstete aus den Blättern und Blüthen ab.

Aehnliche Versuche wurden mit verschiedenen anderen Blüthen gemacht. Das Oel und der Aether wurden mit verschiedener Schnelligkeit und bis zu verschiedenen Höhen aufgesogen. Eine *Asclepias syriaca* und *Euphorbia* milchten noch in den Blatt-

winkeln, obschon sie einige Stunden in Terpentinöl gestanden hatten. Ein in Terpentinöl stehendes Bouquet verschiedener Blumen hielt sich mehrere Stunden wie im Wasser, dann zogen sich die Stengel zusammen, sobald das Terpentinöl absorbirt worden war, wurden gelblich, der obere Theil collabirte und die Verwelkung begann. — Besonders schnell wurden Aether und Terpentinöl in Binsen aufgezogen und sehr hoch geführt.

20. Vers. Die Blüthen von *Lychnis calced.* wurden im Aether sofort bläulich-bräunlichroth, dann missfarbig, und das verdrängte Pigment war nur im ersten Augenblicke noch der Blüthe entsprechend gefärbt, dann aber wurde es sehr schnell missfarbig. Aus*Rosenpetalen* verdrängte der Aether nur ein schmuzig-rothes Liquidum, während die Petalen so verändert wurden, wie sie es beim Liegen in feuchter Luft werden. Der Aether roch, vorsichtig abgedampft, nach Rosenduft. Wurde dem Aether etwas Essigsäure zugesetzt, so verdrängte er ein schön rothes Pigment. Aus Glockenblumen *(Campanula)* verdrängte der Aether das Pigment unverändert, welches sich aber, ohne Absonderung und Eintrocknung, s. d. *1. Vers.*, nicht hielt. Nach 10—12 Stunden wurden die Petalen unter und über dem Aether missfarbig (Verwelkungsfarbe), eben so auch das Pigment. — Die Blumen von *Clematis integrif.* wurden im Aether zuerst schön lichtblau, dann aber bald schmuzig-braun, eben so war auch das verdrängte Pigment. Das Blau der Petalen von einer *Salvia* wurde sogleich bräunlich, eben so auch das verdrängte Liquidum. Auf dieselbe Weise verhielten sich die Blüthen von *Aquilegia vulgaris, Echium, Symphytum* und *Aconitum.* Die so veränderten Petalen bläuten sich nicht an der feuchten Luft.

21. Vers. Iris-, Tulpen-, Päonien- u. a. *Petalen* wurden nach früher publicirter Methode getrocknet, darauf in Aether gethan, welchem etwas Wasser hinzugesetzt war; es wurde kein Pigment verdrängt. Das *Irispigment* wurde, in Weingeist aufgelöst, durch ein Minimum Bicarbonat von Natron schön grün; das Tulpenpigment wurde durch dasselbe Pigment schön blau.

Die bisher angeführten Pigmente hatten alle die Eigenschaft, dass sie, in Wasser aufgelöst, die Eisenoxydsalze mehr oder weniger bräunten, oder bräunlich-grün und bräunlich-schwarz färbten. Ein Aufguss von Galläpfeln und von Pflanzen, welche an der Luft sich leicht bräunen und schwärzen, wenn sie ver-

welkt sind, d. h. entweder Gerbstoff oder leicht oxydablen Extractivstoff enthalten, macht die blauen und zarten rothen Pigmente der Blüthen leicht missfarbig. Diese Eigenschaft haben auch mehrere harzige Substanzen.

22. *Vers.* Es wurde in den Stengel eines blühenden *Delphinium elat.* einige Zolle unterhalb der ersten Blüthenstiele ein Längsschnitt gemacht und durch diesen 20 Tropfen Essigsäure eingegossen. An der Eingussstelle zeigte sich das Grün des Stengels am andern Tage in ein schmuziges Gelb (Defloresc. Farbe) verändert: die Blüthen zeigten keine Farbenveränderung; die Vegetation der Pflanze hatte scheinbar nicht gelitten. Denselben Erfolg bot ein gleicher an einer *Irispflanze* angestellter Versuch dar. Ueber einige erst zu grünlichen Petalen gekommene abgeschnittene und in Wasser gestellte Pflanzen von *Delphinium consolida* wurde eine Kappe von Pappe gestürzt, so dass kein oder nur sehr wenig Licht auf die Pflanze traf, und durch dieselbe Sauerstoff in die Umgebung der Pflanze geleitet: die Blüthen färbten sich nicht, aber als eine Oeffnung für das Licht gemacht worden war, fing die Färbung der Petalen in's Blaue an. Wurden die grünen Corollen dieser Pflanze in feuchtes Oxygen und Licht gebracht, so zeigte sich keine Farbenveränderung. — Es wurden einige abgeschnittene Pflanzen von *Aconitum neomont.* in Wasser gestellt, in welchem sich etwas essigsaures Natrum befand. Die Blüthen färbten sich nicht anders, obschon die Pflanze in dieser Flüssigkeit nicht merkbar litt. Derselbe Versuch wurde mit äpfelsaurem Kali, mit Aepfelsaft ohne Erfolg angestellt.

23. *Vers.* Die schön rothen Blüthen von *Atriplex hortensis* wurden in Aether rasch verändert; es wurde ein schönes intensiv rothes Pigment schnell verdrängt; die Blätter erschienen nun gelblich-grün, nach längerer Zeit grünlich-gelb. In den Rippen des Blattes hielt sich noch das Roth, von dem beim Trocknen etwas in (zwischen?) die nebenliegenden Zellen gedrückt wurde. Das aufgelöste Pigment hält sich ziemlich lange, wenigstens länger als jedes extractive Blüthenroth. Durch *Gallusinfusum* wurde es bald trübe und missfarben, zugleich bildete sich ein Absatz. Ein geringer Zusatz von Ammoniak machte das Pigment erst fast farblos, nach längerem Stehen gelblich.

Natronbicarbonat bläute es nicht, sondern entfärbte es erst bis zum hellen Rosenroth, dann bis zum Farblosen; endlich wurde das Pigment gelblich.

24. Vers. Die *schön rothen Ranunkeln* wurden im Aether zuerst buntstreifig von partiell verdrängtem Roth, dann gelb; ein schönes rothes Pigment lagerte sich ab, welches eingetrocknet, s. *1.* Versuch, sich hält. Aehnlich verhielten sich Blüthen von *Tagetes, Trapaeolum* und *Lonicera*; doch war das verdrängte rothe Pigment, das mit dem harzigen in der Blüthe restirenden das Orange erzeugt, leichter als jenes zersetzbar.

25. Vers. Die rothen Petalen von Balsaminen wurden im Aether sehr bald farblos, uud nur wenig eines röthlichen Fluidums wurde aus ihnen verdrängt, das sich aber bald veränderte. Die Blüthen erschienen im Aether, nachdem sie entfärbt waren, sehr fein, zart und vollkommen durchsichtig. In Terpentinöl wurden sie bald schmuzig-weiss, endlich weiss, aber weniger klar, und nur Wasser zeigte sich verdrängt. Legt man mit dem Oel imprägnirte Blüthen auf eine Glastafel, so werden sie vollkommen durchsichtig, sobald das Oel verdampft ist, so dass die Zellen zusammenfallen können.

26. Vers. Es wurde Irispigment über entwässernden Mitteln schnell getrocknet und die fein gepulverten Petalen mit frischem Chamillenwasser geschüttelt: das Pigment und die Petalen zogen sich aus dem Röthlichblauen sogleich in's Bläuliche, dann in's Grüne, endlich wurde es farblos. Dasselbe geschah mit Wasser und Terpentinöl.

27. Vers. Braunsteinpulver, mit Irispigmentpulver und Wasser zusammengeschüttelt, verursachte fast sogleich Entfärbung bis zum Bräunlichgelb; beim Erhitzen war die Entfärbung fast vollkommen. Das Filtrat reagirte sauer. Diese saure Reaction rührt zwar auch wohl von gebildetem sauren Extractivstoff her, doch grösstentheils wird sie von saurem äpfelsaurem Kali hervorgebracht, welches vielleicht am häufigsten die Röthung des blauen Pigments in der Blume verursacht. Auch ist es wohl der Grund, dass das Irispigment sowohl wie alle anderen röthlich-blauen Blüthenfarben mit Ammoniakcarbonat schwach braust. *Gallusinfusum* (frisches) röthete das Irispigment schmuzig,

dann wurde die Flüssigkeit bald bräunlich-röthlichgelb, allmählig (nach einigen Stunden) entfärbt.

28. Vers. Irispigment, mit Schwefelwasserstoffgas und Wasser geschüttelt, wurde erst röthlich, dann allmählig entfärbt; eben so das Pigment von *Viola tricolor* und vielen anderen zum Versuch gebranchten blauen Blüthenfarben. Dagegen färbte das mit Phosphorwasserstoffgas geschwängerte Wasser diese blauen Pigmente erst stärker blau, dann lichtblau, später grünlich und endlich entfärbte es sie. Das Pigment der Klatschrose, der Päonie u. a. bekamen dadurch eine Neigung zum Schmuzigvioletten. Das Phosphorwasserstoffgas zeigte also eine schwache alkalische Wirkung. Kornblumen-, Campanula- u. a. zarte blaue Pigmente entfärbten sich schnell im Phosphorwasserstoffgas-Wasser.

29. Vers. Verschiedene, mit Aether verdrängte, dann filtrirte, allmählig evaporirte und unter Aether verwahrte blaue und rothe Pigmente, z. B. *Centaurea cyana*, *Campan.*, *Paeon.*, *Cact.*, *Papaver* u. m. a. zeigten sich nach mehreren Wochen entmengt. *Cent. cyan.* war röthlich und röthlich-braun, *Camp.* schmuzig bräunlich-gelb, *Paeon.* u. m. a. schmuzig röthlich-braun geworden.

30. Vers. Die getrockneten Irispetalen sind ein sehr brauchbares Reagens auf Säuren, noch mehr auf basische und den Basen genäherte Stoffe. So ist das Pigment namentlich sehr empfindlich für den in Wasser aufgelösten kohlensauren (doppelt kohlensauren) Kalk.

31. Vers. Aus den schön rothen Georginenpetalen verdrängte der Aether nur etwas röthlich-gelbes Liquidum, veränderte die Farbe in ein schmuziges Gelb und löste ein gelbes Harz auf.

32. Vers. Aus allen Petalen vertrieb der Aether, mehr oder weniger unter Zischen, Luft, welche von der atmosphärischen nicht verschieden war, was ich jedoch noch in einigem Zweifel lasse.

33. Vers. Während dieser eigenen Versuche hatte der Stud. med. Hoffmann aus Hamburg auf meinen Wunsch eine Reihe anderer Versuche mit blauen, rothen und gelben Blüthen in Terpentinöl gemacht. *Viola odor.*, blaue und rothe Hya-

cinthen, rothe und gelbe Tulpen, *Obriecia deltoid.*, verschiedene Primeln, *Vinca minor*, *Amygdal. nana*, *Iris pumila purp.*, *Cydon. japon.*, *Ribes aureum*, *Ribes sanguin.* wurden in der Art geprüft, dass die Beobachtung von ¼ od. ½ Stunde zu ¼ od. ½ Stunde notirt wurde. Das allgemeine Ergebniss war, dass die verschiedenen Blüthen verschieden schnell in ihrer Farbe verändert, dass rothe und blaue Blüthen allmählig entfärbt wurden, und entweder ganz weiss oder schmuzig-weiss erschienen, dagegen das Gelb sich hielt, bis es aufgelöst wurde, was mit der Ablagerung des Wassers in das Terpentinöl begann.

34. Vers. Die Früchte des *Evonymus europaeus* werden im Aether bald missfarbig. Aus den gelben Kernen wird ein harziges Gelb extrahirt.

35. Vers. Fast alle durch den Aether verdrängte Liquida enthielten mit blossen Augen mehr oder minder deutlich wahrnehmbare farblose Bläschen oder Kügelchen, die suspendirt oder auf dem Boden oder der Seitenwandung des Gefässes abgelagert waren. In einigen Blüthen zeigten sie sich nur sparsam, in anderen sehr reichlich, z. B. in den Blüthen von *Cactus spec.* u. *phyllant.*, *Papaver Rhoeas*, *Cheiranth. perennis* u. a. Um einer Verwechselung mit Pollen zu entgehen, wurde dieser mit jenen Kügelchen unter dem Mikroskop verglichen. Hr. Dr. Creplin hierselbst unterstützte diese Beobachtungen durch ein vorzügliches Plössl'sches Mikroskop. Die Körperchen, welche der Aether aus Pap. Rhoeas-Blüthen ausgetrieben hatte, erschienen bei 200maliger Vergrösserung wie runde Körnchen oder wie Bläschen; die aus den Cactusblüthen bildeten theils einzelne Bläschen oder Körnchen von ähnlicher Gestalt, theils aber auch einzelne grössere Kügelchen, die von einer runzlichen Haut umgeben zu sein schienen. Es wurde ein Stückchen eines Petal. von *Pap. Rhoeas* unter das Mikroskop gebracht und in dem Benetztsein mit Aether beobachtet (aus dieser Blüthe vertreibt der Aether das Pigment besonders schnell). Es zeigten sich sehr deutlich Kügelchen, die ausgestossen wurden, und das Zellgewebe, die Intercellulargänge und Spiralgefässe lagen sehr deutlich und schön vor Augen.

Das durch den Aether ausgetriebene Liquidum von *Cheiranth. perenn.* zeigte sehr reichlich theils Kügelchen oder Bläschen in obiger Art, theils Formen von beigezeichneter Gestalt. Nachdem das Pigment durch längeres Stehen unter Aether bräunlich-gelb geworden war, zeigte es unter dem Mikroskop jene kleinen Kügelchen nicht mehr oder kaum, sondern Spiesschen und Gebilde von nebenstehenden Gestalten.

Die chemische Probe mit den Kügelchen von *Papaver Rhoeas* zeigte, dass sie nicht Amylon sind; es wurde vielmehr wahrscheinlich, dass es theils Gummi, theils Schleim enthaltende Bläschen sind (in der ätherhaltigen Flüssigkeit wenigstens zum Theil unaufgelöst bleibend), um welche sich das Pigment lagert. Durch die Adhäsion des Aethers werden Pigment und diese Schleimbläschen, letztere jedoch nicht immer, ganz oder zum Theil ausgestossen; sie bleiben einzeln oder setzen sich zu grösseren Kügelchen und Partien zusammen. Um diese grösseren Kügelchen setzen sich die salzigen Bestandtheile des Blüthensafts (wahrscheinlich meistens saures äpfelsaures Kali).

Vorläufige Folgerungen aus diesen mit früheren (s. ob.) verglichenen und andern Versuchen.

1) *Die Pigmente der nicht gelben oder rothgelben Blüthen sind wohl alle extractiver Natur,* d. h. nur im Wasser und wässerigen Weingeist auflöslich, im Aether unauflöslich.

2) *Der Aether ist ein wichtiges Mittel zur Vorbereitung der chemischen Untersuchung der Blüthenpigmente und anderer Bestandtheile der Pflanzen.*

3) Der *Aether* ist ferner ein wichtiges Hülfsmittel zur *mikroskopischen* und *mikroskopisch-chemischen* Untersuchung der Pflanzentheile; er ist wohl die Flüssigkeit, welche die einfachen organischen Substanzen am wenigsten modificirt.

4) *Aether* und *Terpentinöl* sind *sehr diffusible Flüssigkeiten* für das organische Gewebe, Zellen und Gefässe, deren verschiedene Capillarität mittelst dieser Flüssigkeit beque-

mer studirt werden kann. Auch für die thierischen Gebilde sind Aether und Terpentinöl sehr diffusibel, worauf zunächst mit die raschere Wirkung des Aethers beruht.

5) Den Pflanzenfarben mögen zwar gewisse Radicale zum Grunde liegen, die jedoch wohl bei verschiedenen Pflanzen verschieden sind. *Die Pflanzenfarben gehören mit zu den am meisten speciell metamorphosirten Stoffen;* es sind specieische Stoffe, wie die ätherischen Oele, — wenn auch diese Mannigfaltigkeit mit sehr einfachen Mitteln bewirkt werden mag.

6) Das Verschiedenfarbige einer Blüthe, eines Blattes besteht wohl sehr häufig darin, dass *ein Pigment über oder in das andere geschoben ist.*

7) Zerquetschen der Blüthe, Anrühren derselben mit Wasser u. dgl. stören oft die Farbe bis zum Missfarbigen; auch stören sie oft den Geruch: *die durch das Gewebe mechanisch und durch Adhäsion zu dem festen Gebilde noch gesondert gehaltenen Säfte kommen nun zur entschiedenen Mengung und gehen andere Verbindungen ein.*

8) Die *Entfärbung der extractiven Pflanzenpigmente durch Terpentinöl oder Steinöl und Aether* (falls dieser letztere ohne Verdrängung schon entfärbend wirkt) scheint auf *einer (schwachen) chemischen Verbindung* zu beruhen (analog der der schwefligen Säure mit den Pigmenten), in welcher das Pigment acid, jene Flüssigkeiten aber basisch sich verhalten, wofür auch die Elementarzusammensetzung des Terpentinöles, C_5 H_8, die Verbindbarkeit desselben mit Wasser zu Terpentinölhydrat, — mit Salzsäure zu dem sogenannten künstlichen Kampher, ferner die Elementarzusammensetzung des Aethers, $2C_2 H_4 + \dot{H}$, die Verbindbarkeit? — desselben mit Säuren zu Naphthen u. m. a. zu sprechen scheinen. Die Verbindung des Terpentinöles mit Pigment scheint nothwendig Wasser zu fordern (*s. Vers. 8.*). Dass der Aether das Pigment meist nur verdrängt und sich nur in seltenen Fällen mit demselben verbindet, liegt wohl in seiner hydratischen Verbindung und mit solcher schon beruhigten Polarität.

9) Das *Entfärbt- oder Missfarbigwerden* des verdrängten Pigments in einzelnen Fällen, wenn es nicht abgesondert und getrocknet wurde, scheint eine Erscheinung der *desoxydirenden Wirkung* der Extractivstoffe der verdrängten Flüssigkeit zu sein, so dass der oxydirte und dadurch zu Säure (vielleicht zum Theil zu Aepfelsäure) gewordene Extractivstoff auf den noch nicht verdrängten blauen Pigmentantheil vorübergehend röthend wirkt (*s. Vers. 6.*).

10) Die *Hauptveränderung der Blüthenfarben beim Verwelken, Absterben*, scheint darin zu liegen, dass nun, bei unterdrückter Vegetation, die Aufnahme von Kohlenstoff aufhört, *die Absorption von atmosphärischem Sauerstoff* (im Gegensatz zu dem oxygenreichen Stoffe, der durch die Wurzel als Nahrungsmittel eintritt) *dagegen herrschend wird, indem die leicht oxydablen Extractivstoffe und Gerbstoffe in oxydirte Extractivstoffe, in Gallussäure und in immer mehr der Humussäure genäherte Stoffe übergehen, welche durch Abgabe von Sauerstoff zerstörend auf die Pigmente wirken* (s. Vers. 27.).

11) Die *materiellen organischen Veränderungen als chemische sind im actuell-organischen Zustande, in Pflanzen und Thieren*, wohl nur in sofern organisch-chemische, als sie weniger direct und nur immer in *schwachen Gegensätzen, schwachen Polarisationen geschehen.* Es wird z. B. der Sauerstoff mit einer gewissen organischen Substanz verbunden (Extractivstoff, — Blutroth); von diesem Sauerstoffträger *A.* geschieht wohl nun eine Abgabe des Sauerstoffes an einen andern Stoff *B*, von *B* zum Theil an *C* u. s. w., bis er zu einer anorganischen Verbindung, Kohlensäure und Wasser, gekommen ist, analog der Bildung der Schwefelsäure aus schwefliger Säure, Salpetergas und atmosphärischer Luft (und Wasser).

XX.

Ueber die Gewinnung eines rothen Farbstoffes aus dem Samen von Peganum Harmala.

(Auszug aus dem in russischer Sprache erscheinenden Journal des kaiserlichen Ministeriums des Innern. Novbr. 1837 und März 1838, nach Dingler's polytechn. Journ. 69. 378.)

Die genannte Pflanze wächst in grosser Menge in der Krimm, den kaukasischen Provinzen und in den Niederungen der Wolga. In Anatolien wendet man die Samen derselben zum Rothfärben, namentlich der unter dem Namen *Fess* bekannten Mützen an. Auch in Russland hatte man in der ehemals in der Krimm bestandenen Fessfabrik des Generallieutenants Borosdin diese Anwendung versucht. Der Farbstoff wurde daselbst auf folgende Art aus den Samen gewonnen: man brachte 3 Pfd. reinen und trockenen Samens in ein Fässchen mit zwei Böden und begoss ihn mit Branntwein, worin per Wedro ¼ Pfd. Salpeter und eben so viel Salmiak aufgelöst war, in solcher Menge, dass alles gehörig angefeuchtet war; nachdem man das Fässchen dann eine Woche lang auf dem einen Boden hatte stehen lassen, stürzte man es um und setzte die Manipulation sechs Monate lang fort, wobei man darauf achtete, dass über den Samen immer Flüssigkeit stand. Diese Methode blieb jedoch ziemlich unbekannt und wurde nicht vervollkommnet. Endlich erregte die Harmalapflanze, welche sich ohne allen Nutzen vermehrte, während sie den Manufacturen grosse Vortheile hätte verschaffen können, wenn man eine geeignete Methode, den Farbstoff daraus zu gewinnen, gekannt hätte, die Aufmerksamkeit des Oberinspectors der Seidenzucht, Staatsraths Steven, welcher mehreren Chemikern und ins besondere dem Professor der Chemie in Dorpat, Hofrath Göbel, Proben davon überschickte und sie aufforderte, ein zweckmässiges Verfahren, das Pigment daraus zu bereiten, auszumitteln. Diess gelang auch Hrn. Prof. Göbel sehr bald, welcher, von dem Minister des Innern noch besonders aufgemuntert, seine Versuche weiter fortsetzte und am 31. März d. J. dem Vorstand der Universität zu Dorpat nebst 50 Mustern seidener, wollener und baumwollener Garne, die mit dem Harmala-Pigment in verschiedenen Nuancen gefärbt waren, folgende Bemerkungen über die Gewinnung des Pigments,

das Verfahren, es auf den Gespinnsten oder Geweben zu befestigen, und über die Haltbarkeit der Farbe übergab:

„Nachdem ich die chemische Natur des Pigments kennen gelernt hatte (welches die Rolle einer schwachen Säure spielt und mit basischen Substanzen salzartige Verbindungen bildet), gelang es mir bald, eine wohlfeile und im Grossen anwendbare Darstellungsweise desselben auszumitteln und auch die wollenen und anderen Stoffe solid damit zu färben. Ich bin überzeugt, dass der aus der Harmala bereitete Farbstoff mehrere kostspielige Pigmente, welche man aus dem Auslande bezieht, ersetzen kann, und nicht nur in Russland wegen seiner Wohlfeilheit und bequemen Anwendungsweise ein populäres Farbmaterial werden, sondern dereinst auch einen wichtigen Handelsartikel zur Ausfuhr bilden wird.“

„Den Farbstoff kann man nach meinen Versuchen aus den Samen der Harmala in kurzer Zeit und in beliebiger Quantität gewinnen; in einer dazu eingerichteten Fabrik liessen sich in zwei Wochen 100 — 1000 Pud davon darstellen. Der Farbstoff ist aber nicht ursprünglich als solcher in den Samen enthalten, sondern *bildet sich erst durch eine chemische Wirkung*.“

„Die Harmala wächst in den südlichen Gegenden Russlands in sehr grosser Menge, und der Oberinspector der Seidenzucht, Staatsrath Steven, schrieb mir aus Simpheropol unterm 3. Jan. dass er mir künftigen Herbst hunderte und tausende von Pud Samen schicken könne, wenn ich deren bedürfe; ein besonderer Anbau dieser Pflanze sei in Russland nicht nöthig, denn in der Krimm und überhaupt in den südlichen Steppen, so wie an der Mündung des Belbek, in der Nähe von Sebastopel, könne man Striche von mehreren Quadratwersten damit bedeckt sehen. Ich ersuchte ihn, mir im künftigen Herbst eine bedeutende Menge Samen zukommen zu lassen, um den Farbstoff im Grossen darstellen und weiteren Untersuchungen unterziehen zu können; ohne Zweifel werden sich damit auch schöne Lacke für die Maler erzielen lassen.“

„Um mit dem Harmala-Pigment zu färben, erhitzt man dasselbe in einem Gefäss aus Kupfer, Zinn oder Steingut einige Zeit mit Wasser, erhält die Flüssigkeit einige Minuten im Sieden und filtrirt sie dann durch Leinwand. Ein Gewichtstheil Pigment liefert mit 6 — 10 Theilen Wasser eine stark ge-

färbte Auflösung. Die zu färbenden Stoffe werden gut gereinigt und, mit Wasser angefeuchtet, in den filtrirten Absud des Pigments gebracht, welchen man dann allmählig wieder bis zum Sieden erhitzt, indem man die Stoffe gehörig wendet, damit die Farbe überall gleichmässig eindringen kann. Nachdem die Stoffe aus dem Absud herausgenommen wurden, spült man sie zur Beseitigung eines gelben Pigments zuerst in kaltem und dann in warmem Wasser, und trocknet sie, wenn die daraus ablaufende Flüssigkeit farblos erscheint. Diese Operation ist offenbar so einfach, dass sie jede Hausfrau vornehmen kann. Durch dieselbe wird jedoch die Auflösung des Pigments keineswegs erschöpft, sondern man kann dann noch eine neue Quantität Stoff in hellerer Nuance färben. Die von mir eingesandten und nach diesem Verfahren gefärbten Muster waren ursprünglich weiss und mit *keiner Beize vorbereitet* und wurden auch nach dem Färben blos ausgewaschen."

„Nach meinen bisherigen Erfahrungen lassen sich mit einem Pfund Harmala-Pigment, welches auf höchstens zwei Rubel Assignate zu stehen kommen dürfte, wenigstens sechs *Pfund* Wolle oder Baumwolle dunkel färben und mindestens zehn bis fünfzehn Pfund dieser Stoffe in hellen Nuancen. Von Seidenzeugen kann man damit 30 — 50 Quadratarschinen in dunklen Tönen färben. Auf Seidenzeugen haftet das Pigment am besten und liefert darauf auch sehr helle Schattirungen, die sich gut ausnehmen; nach der Seide folgt die Wolle und dann erst Leinen und Baumwolle. Ich zweifle jedoch nicht, dass sich auch Leinen und Baumwolle solid und in satten Tönen damit werden färben lassen, wenn man sie durch geeignete Beizen zur Aufnahme des Pigments vorbereitet."

„Wie viel Pigment sich aus einer bestimmten Quantität Harmala-Samen darstellen lässt, kann ich erst bestimmen, wenn ich einmal Versuche in grösserem Maassstabe anzustellen im Stande bin."

„Die mit Harmala-Pigment gefärbten Stoffe *verschiessen nicht;* einige von den eingesandten Mustern wurden gewaschen, mit russischer Seife eingerieben, blieben so acht Stunden lang liegen und wurden dann erst in siedendes Wasser gebracht, worin man sie bis zum Erkalten liess. Hierauf rieb man sie wieder stark, spülte sie und unterwarf sie nochmals

derselben Operation, worauf die Farben, mit Ausnahme der seidenen Stoffe, endlich etwas heller erschienen. Hieraus kann man schliessen, dass sich die mit dem neuen Pigment gefärbten Gewebe auf gewöhnliche Weise wohl zwanzigmal waschen lassen werden, ehe sie merklich heller werden."

„Bis zu welchem Grade die mit dem Harmala-Pigment gefärbten Stoffe dem Licht widerstehen, konnte ich in der kurzen Zeit, und weil die Versuche im Winter angestellt wurden, nicht ermitteln; es scheint jedoch, dass das Licht auf sie keinen grossen Einfluss hat. Durch verdünnte Schwefelsäure und Lauge leidet die Farbe fast gar nicht; jene macht sie nur etwas lebhafter und diese etwas dunkler."

Nach dem Urtheile der Red. des polytechnischen Journals, welche Gelegenheit hatte, mit Harmala-Pigment gefärbte Proben von Gespinnsten zu sehen, verspricht das neue Pigment, wenn es einmal Handelsartikel wird geworden sein, für die Färbereien und Druckereien allerdings sehr wichtig zu werden.

E.

XXI.

Ueber den Eisengehalt der Blumen, in Bezug auf ihre Farben.

Vom

Prof. HÜNEFELD,
in Greifswald.

Meissner hat die Ansicht ausgesprochen, dass die Blüthenfarben von einem Eisen- und Mangangehalt abhängig seien; sie ist analog der, dass die Blutfarbe durch das Eisen oder, da sich nach Wurzer's Untersuchung auch etwas Mangan im Bluthroth findet, durch Eisen und Mangan bedingt sei. So wahrscheinlich wie diese letztere ist, so unwahrscheinlich ist jene. Indess will ich hier nur von Versuchen sprechen, die ich in Bezug auf den Metallgehalt der Blüthen angestellt habe. Es ist verhältnissmässig nur von wenigen Blüthen die Asche genauer untersucht worden: Geiger fand phosphorsaures Eisenoxyd und eisenhaltiges Manganoxyd in den Blüthen von *Calendula officinalis*; Eisen ist ferner in dem Saflor nach Dufour,

in der Kalabasse nach John, in der Klatschrose nach Boetz und Ludwig, in der *Rosa gallica* nach Cartier, im *Spartium scoparium* und *Genista tinct.* nach Cadet de Gassicourt, in *Tanacetum vulgare* nach Frommherz, im *Verbascum Thapsus* nach Morin.

Ich äscherte folgende Blüthen in den Mengen von ein bis zwei Unzen ein: 1) *Iris hortens.*, 2) *Digitalis purp. flor. rubr.*, 3) *Digitalis purpurea flor. alb.*, 4) *Sambucus nigra*, 5) *Papaver somniferum flor. rubr.*, 6) *P. s. flor. albis*, 7) *Delphinium discolor*, 8) *Lilium candidum*, 9) *Hemorocallis fulva*, 10) *Oenothera grandiflora*, 11) *Rosa centif.*, 12) *Malva rosea*. Die Asche von 1) war schwach bläulich-grün und reich an Kalicarbonat; die weitere Prüfung zeigte einen starken Eisen- und merklichen Mangangehalt. Die Asche von 2) und 3) zeigte sich auch eisenhaltig, und 3) so stark wie 2). Aus der Asche von 4) löste Salzsäure kein Eisen, wohl aber Spuren von Kupfer auf, so dass Kaliumeisencyanür in der mit Ammoniak abgestumpften Flüssigkeit eine rosenfarbene Trübung, dann bräunlich-rothe Fällung hervorbrachte. Sarzeau hat, wie ich sehe, in den *Flor. Sambuci* auch Kupfer gefunden. Zur Einäscherung hatte ich das kalte Infusum der Blüthen verwendet. In der Asche der Zweige und Blätter von *Sambucus nigra* fand ich kein Kupfer, dagegen war sie verhältnissmässig reich an Eisen, so dass Kaliumeisencyanür die salzsaure Extraction der Asche sehr stark blau fällte. Im weiteren Verfolge dieses Gegenstandes bereitete ich aus einem Pfunde trockner Fliederblüthen ein concentrirtes Decoct, dampfte es ein, incinerirte es, zog die Asche mit verdünnter Salzsäure, dann mit Salpetersäure aus: die Flüssigkeit enthielt weder Kupfer, noch Eisen, die Fliederblüthen-Asche hingegen liess Eisen extrahiren. Hätte Sarzeau nicht auch Kupfer in den Fliederblüthen gefunden, so würde ich geneigt sein zu glauben, dass das Kupfer jener Blüthen (ich hatte sie in meinem Garten gepflückt und infundirte sie im frischen Zustande) von den Gefässen herrührte, so aber muss ich glauben, dass das Kupfer nach der Verschiedenheit des Bodens in der Fliederblüthe sein und fehlen kann. Die getrockneten Blüthen waren aus einer hiesigen Apotheke genommen. Dass sich das Kupfer schon in dem kalten Infusum fand, ist bemerkenswerth.

Zur Zeit der Fliederblüthe im künftigen Jahre werde ich diesen Gegenstand wieder aufnehmen. Die Asche von 5) und 6) zeigte nur Spuren von Eisen. Die von 7) und 8) zeigten auch nur geringe Mengen von Eisen, eben so 9), 11) und 12). Dagegen war der Eisengehalt in der Asche von 10) auffallend. Spuren von Mangan fand ich fast überall, wenn ich nur hinreichende Mengen Vegetabil einäscherte.

Da diese Metalle auch in den weissen Blüthen sich finden, ihr Vorkommen, ihre Quantitäten in keinem Verhältniss stehen mit den Blüthenfarben, so scheint jene Ansicht Meissner's unbegründet. Es dürfte vielleicht kein einziges Vegetabil sein, welches nicht etwas Eisen enthielte, und dieser durchgängige Eisengehalt der Pflanzen, des Vermittlers zwischen der Erde, Luft und Wasser und dem thierischen Organismus, ist physiologisch sehr wichtig. In welchem Zustande sich das Eisen in der Pflanze befindet, wissen wir nicht, wahrscheinlich meistens im phorphorsauren und äpfelsauren. Ich habe in dieser Beziehung noch den Versuch angestellt, dass ich einige Unzen Sambucusblätter und ein Loth Oenothera- und Calendula-Blüthen mit verdünnter Salzsäure und in einem andern Falle mit Chlorwasser bei gewöhnlicher Temperatur einen bis zwei Tage in Berührung gelassen habe. Beide Auszüge enthielten so viel Eisen aufgelöst, dass sie sofort auf Kaliumeisencyanür reagirten, merklicher jedoch der durch Chlor bewirkte Auszug. Die Ausziehung des Eisens geschieht rascher, wenn das Vegetabil mit der Salzsäure digerirt, und in Bezug auf das Chlor dieses durch das heisse (mit dem zerstückelten Vegetabil gemengte) Infusum geleitet wird. Die mit Salzsäure und Chlor behandelten Sambucusblätter zeigten so weniger Eisen als wenn sie eingeäschert worden waren, was doch nur daher rühren konnte, dass die eisenhaltige organische Verbindung — auf nassem Wege behandelt — fester hielt. Um den filtrirten salzsauren Auszug der Fliederblätter sicher genug untersuchen zu können, wurde er erst durch Chlor entfärbt. Es war noch die Frage zu erledigen, in welchen Theilen das Eisen sich befinde, im Safte oder im Gewebe: Es wurden Päonien-, Klatschrosen- und Iris-Patalen so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis sie fast farblos erschienen und durchaus keine farbige Extraction mehr stattfand, darauf der

Saft eingetrocknet, verkohlt und eingeäschert; das restirende Gewebe wurde ebenfalls eingeäschert. Die mit verdünnter Salzsäure extrahirten Aschen verhielten sich so zu Kaliumeisencyanür, dass sich in der Saftasche nur sehr geringe Spuren von Eisen zeigten, dagegen die Gewebeasche merklich Eisen enthielt. Diess ergiebt sich auch aus der obigen Untersuchung der Fliederblüthen. Auch die weingeistigen Auszüge der Oenothera- und Calendula-Blüthen wurden evaporirt, eingeäschert und auf Eisengehalt untersucht; es fand sich keine Spur: also auch hier findet sich das Eisen nur in den festen Theilen. Wahrscheinlich ist es die starke Affinität der Pflanzenfaser zu Metalloxyden, welche es bedingt, dass aus dem aufgenommenen Ernährungssaft das Eisensalz rein ausgeschieden und innig gebunden wird.

Berechnen wir nun den Eisengehalt der Ernäherungs-Pflanzen, so ist für den Eisengehalt des Blutes reichlich genug gesorgt, zumal es wohl gewiss ist, dass die assimilirbaren oder besser die dem Organismus bestimmten anorganischen Zusammensetzungen des Austausches gegen neues Material nicht bedürfen, oder doch bei weitem weniger als die organischen. Die thierischen Producte, welche nach den bisherigen Analysen eine eisenhaltige Asche geben, sind, ausser dem Magensaft und dem Blutroth, die Haare, die Galle und die Leber, in letzterer werden gleichwohl nur Spuren angenommen. Es wäre ganz wichtig, zu versuchen, ob sich das Eisen des Magensafts bis zu den Excrementen verliert, und ob der Eisengehalt nur aus den Pflanzenspeisen entspringt.

XXII.

Ueber den Amylongehalt vieler Blüthen.

Vom

Prof. HÜNEFELD, in Greifswald.

Schon seit mehreren Jahren habe ich mich in den Sommermonaten mit der Untersuchung der stofflichen Differenzen der Blüthen beschäftigt und hierüber auch schon Manches in diesem Jahrbuche berichtet. Die Blüthenpigmente waren am meisten mein Augenmerk, und sind es auch noch.

Im Verfolg der unmittelbaren Anwendung verschiedener Reagentien auf die lebendige Pflanze, bemerkte ich in den Petalen der *Calendula officinalis* Amylon und fand diess auch in der Angabe Geiger's bestätigt.

Unter den in Leop. Gmelin's Chemie und Fechner's Zusammenstellung der Resultate der Pflanzenanalysen verzeichneten Untersuchungen der Pflanzen und Pflanzentheile fand ich ausser der *Calendula officinalis* keine amylonhaltige Blüthe aufgeführt. Folgende Petalen prüfte ich auf die unten anzugebende Weise auf Amylongehalt: 1) *Trapaeolum majus*, 2) *Helianthus annuus*, 3) *Oenothera grandiflora*, 4) *Hemerocallis fulva*, 5) *Phaseolus vulgaris*, 6) *Centaurea cyana*, 7) *Delphinium consol. flor. coerul.*, 8) *Delphinium cons. flor. albis*, 9) rothe, schwachrothe und weisse Astern, 10) *Convolv. tricolor*, 11) *Lychnis calced.*, 12) dunkelrothe, hellrothe und gelbe Georginen, 13) *Chelidon. majus*, 14) *Helianth. decapitat.*, 15) *Digitalis purp.*, 16) *Digital. purp. flor alb.*, 17) *Viola tricolor*, 18) *Viola tricolor*, mit gelben und weissen Petalen, 19) *Papaver nudicaule*, 20) *Papaver somnif.* in verschiedenen Farben, 21) *Malope grandifl.*, 22) *Coreopsis tinctor.*, 23) *Coreopsis Drummondii*, 24) *Potentilla punica*, 25) *Dianthus versicolor*, 26) *Verbascum Thapsus*, 27) *Heliopsis*-Arten, 28) *Atropa Physaloides*, 29) *Adonis auctumn.*, 30) *Tagetes erecta*. Es zeigte sich Amylon bei 1) 2) 3) 14) 24) 27) und 30); bei *Calendula* 1) 2) 3) 30) (bei dieser letzten Blüthe nur auf der unteren dunklen Seite) sehr deutlich, bei 14) 24) 27) nur in Spuren.

Nachdem ich die ersten drei Blüthen, die einzigen gelben meines Gartens, untersucht hatte, war ich der Meinung, dass vielleicht in allen gelben Petalen Amylon vorkomme, was sich ber hernach nicht bestätigte, und es scheinen verhältnissmässig nur wenig Blüthen Amylon zu enthalten.

Die Samen der *Calendula*, *Oenothera*, *Helianthus* und a. m. enthalten kein Amylon, dagegen ist es ziemlich reichlich im Samen von *Trapaeolum majus*, und es ist diese eine der wenigen Pflanzen, welche auch in dem Stengel Amylon führen; gleichwohl zeigt es sich nicht in dem *Petiolus* und die Blätter sind auch frei davon. Auch die sogenannte Tigerlilie gehört hierher: ihre Petalen und besonders die knolligen Fort-

sätze, *propagines*, und zwar die weissen Kerne derselben, führen Amylon. Die Erprüfung des Amylongehaltes geschieht am besten auf die in einem besonderen Aufsatz ausführlicher besprochene Weise, dass man die erst in Wasserdampf gehaltenen und mit Jodkaliumauflösung bestrichenen Blüthen in durch atmosphärische Luft verdünntes Chlorgas steckt. Es ist diese Prüfungsweise auch sehr bequem für die mikroskopische Auffindung und Betrachtung der Amylonkügelchen in der Pflanze, namentlich in der Blüthe. Ob das Blüthenamylon immer ein jodbläuendes sei, lasse ich noch unentschieden; in den *Calendula*-Petalen ist es ein solches, in den übrigen Blüthen war die Reaction mehr dunkelgrün als blau; sehr wahrscheinlich ist es mir gleichwohl, dass nur das Gelb der Blüthe die Reaction grün erscheinen lässt. Dass nicht das Pigment der Blüthe durch die Einwirkung des Jods grün und dunkelgrün wird, wurde durch besondere Versuche erwiesen.

Das Amylon der Blüthen wurde noch auf folgende Weise den Versuchen unterworfen: Die Petalen wurden in Weingeist digerirt; die vom gelben gaben ihr Pigment nach längerer Einwirkung des Mittels ab, die orangefarbenen und gelblich-rothen, z. B. *Trapaeolum majus*, *Tagetes erecta*, behielten ein dunkleres Gelb an sich, nachdem das extractive rothe Pigment ausgetrieben und darauf bald zerstört worden war; die mit Weingeist abgespülten und dann zwischen Fliesspapier abgetrockneten entgelbten Petalen wurden nun neuerdings der Amylon-Probe unterworfen: nur bei *Trapaeol. majus* entstand eine schwache Bläuung oder Dunkelgrünung. Man konnte vermuthen, dass die Zugänge zu den Amylonkörnchen durch harziges Gelb verstopft worden seien; die Blüthen wurden daher wiederholentlich abgespült: es wirkte das Jod dennoch nicht bläuend. Verhinderte der noch anhängende Weingeist die Reaction des Jods? Diess war wohl der Grund, denn als die mit Weingeist mehrmals abgespülten entgelbten Blüthen getrocknet und dann wieder mittelst Wasserdampf erweicht worden waren, stellte sich die bläuende Reaction des Jods ein. Ein besonderer Versuch zeigte, dass eine mit etwas Weingeist versetzte schwache Amylon-Auflösung — nicht auf Jod bläuend einwirkt, wenn diess nicht reichlich hinzugesetzt wird. Kocht man die Blüthen von *Calendula off.*, *Trapaeol. majus* und *Helianthus* u. a. mit Wasser aus und prüft das er-

kaltete Decoct auf Amylon, so findet man keine Spur darin, dagegen bläuen sich die Petalen nach wie vor, und in der Regel nur stärker. Ich glaube nicht, dass hier ein organischer Stoff im Decoct die Reaction des Jods auf das Amylon abzieht, sondern dass die Amylonkörnchen der Blüthen auf diese Weise gar nicht extrahirt werden, wofür auch die mikroskopische Prüfung sprach. Im übrigen giebt es viele organische Substanzen, welche die Wirkung des Jods auf das Amylon annulliren. So erhält man bei den meisten amylonhaltigen Blüthen ein negatives Resultat, wenn man die Blüthen breiartig zerquetscht und dann das Jod hinzufügt. Setzt man zu der frisch gefällten Jodstärke Aepfelsaft, verschiedene ausgepresste Pflanzensäfte, so wird man das Blau sehr bald verschwinden sehen. —

Fortgesetzte Versuche werden wahrscheinlich zum Resultat haben, dass auch in manchen anderen gelben Petalen Amylon vorkommt, dass es sich aber nicht in den andersblüthigen Blumen findet, wie auch schon aus dem obigen Verzeichniss wahrscheinlich ist. — Was das Amylon in den Blüthen bedeute, ist schwer zu sagen: da es sich nur in einigen findet, so scheint es von keiner wesentlichen Dignität für die stoffliche Entwicklung in der Blüthe zu sein. Die schon weiss gewordenen Blüthen von *Calendula, Oenothera* u. a. enthielten kein Amylon mehr. Die Wurzeln und Blüthen sind die Pflanzentheile, deren stoffliche Veränderungen die Aufnahme von Sauerstoff in sich schliessen, und da das Amylon nur den Wurzeln oder den Samen angehört (mit Ausnahme der Sagopalme und einiger Lichenen, und von einigen Spuren in anderen Pflanzentheilen abgesehen), so könnte man vermuthen, dass seine Entstehung aus anderem organischen Material den von einem Oxydationsprocess begleiteten organischen Processen angehört. — Aber damit ist freilich nicht viel gesagt. Das Studium der stofflichen Differenzen während der ganzen Entwicklungszeit der Pflanze, vom Pflänzchen bis zur besamten und vertrocknenden Pflanze, ist noch ganz und gar Desiderat.

XXIII.

Ueber das chemische Aufeinanderwirken der Kalkerde und der Kieselerde im Mörtel.

Von
Dr. ALEXANDER PETZHOLDT,
in Dresden.

Wenn ich mir bisher die Einwirkung der Kalkerde auf den Sand bei der Anwendung dieser beiden Körper zu Mörtel als eine rein chemische dachte und demgemäss auch als solche in Vorträgen über Chemie abhandelte, so hatte ich weniger die Autoritäten anderer Chemiker als vielmehr die eigene Beobachtung auf meiner Seite, indem ich einige Male in alten Ruinen Mörtelstücke fand, in welchen die Sandkörner mehr oder weniger angefressen und rauh erschienen, welches Phänomen ich mir am einfachsten durch ein chemisches Einwirken des Kalks auf die Kieselerde erklärte. Als ich jedoch jüngst mit Freunden denselben Gegenstand gesprächsweise berührte, musste ich zwar ihren Gründen, dass hier blos von einem mechanischen Einwirken die Rede sein könne und dass der Quarz schon vor seiner Verwendung zum Mörtel angefressen sein konnte, weichen, zumal die Lehrbücher der Chemie, welche nachgeschlagen wurden, nichts Bestimmtes angaben oder gar meiner Meinung Entgegengesetztes behaupteten. Ich fasste den Entschluss, mir sobald als möglich Klarheit über diesen Process zu verschaffen, und theile im Folgenden die Art und Weise meiner Versuche wie deren Resultate mit.

Zunächst suchte ich mir möglichst alten Mörtel zu verschaffen und ward vom Zufall sehr begünstigt, indem die Grundlegung des hier neu zu erbauenden Theaters, wobei ein Theil alter, sehr starker Festungsmauer weggesprengt werden musste, mir hinreichende Quantitäten mehr als 300jährigen Mörtels *) in die Hände lieferte.

Es wurde ein Stück davon grob zerstossen und mit Wasser übergossen. Ein hineingetauchtes Curcumapapier röthete sich sehr stark. Es war also noch ätzender Kalk vorhanden.

*) Durch die Gefälligkeit des Herrn Bibliothekar Klemm an der hiesigen königlichen Bibliothek, welcher in Dresdens Chroniken nachforschte, erwies es sich, dass jene Mauer zu Anfange des 16. Jahrhunderts (vielleicht 1529) erbaut worden ist.

Von einem lufttrocknen Stücke wurde eine Unze abgewogen, zerstossen und in einem Glascylinder mit concentrirter Salzsäure kalt übergossen. Die Masse brauste stark auf, wurde sorgfältig mit einem Glasstäbchen umgerührt, um die vollkommene Einwirkung der Salzsäure zu unterstützen; sie erwärmte sich dabei. Nachdem das Ganze 10 Minuten ruhig gestanden hatte, konnte man das Glasgefäss umstürzen und schütteln, ohne dass auch nur ein Tropfen ausgelaufen wäre. Es hatte sich über den zu Boden gefallenen Sandkörnern eine feste Gallerte gebildet. Jetzt wurde die Masse mit destillirtem Wasser aufgeweicht und der Sand von der im Wasser schwimmenden Kieselerde durch vorsichtiges Schlämmen getrennt. An dem Sande selbst liess sich nichts Besonderes bemerken. Getrocknet und gewogen betrug er 332 Gran.

Nach dem Filtriren und Aussüssen der Kieselerde wurde auch diese getrocknet, geglüht und gewogen. Man erhielt 29,75 Gr. Kieselerde, welche sich vor dem Löthrohre als rein erwies.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzt, der erhaltene braune Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und mit Aetzkali behandelt. Das so gewonnene Eisenoxyd wurde ausgewaschen, getrocknet, geglüht nnd gewogen. Es betrug 7,125 Gr.

Die durch das im Ueberschuss zugesetzte Aetzkali wieder aufgelöste Thonerde wurde aus der abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem dieselbe durch überschüssige Salzsäure sauer gemacht worden war, durch kohlensaures Ammoniak gefällt, getrocknet und gewogen. Sie betrug 2,25 Gr.

Aus der ersten mit Aetzammoniak behandelten und noch stark ammoniakalischen Flüssigkeit wurde durch Oxalsäure der Kalk gefällt und auf bekannte Weise als kohlensaurer Kalk bestimmt. Man erhielt 36,125 Gr.

Demnach enthielten die 480 Gr. Mörtel:

332	Gran	Sand
29,75	-	Kieselerde
7,125	-	Eisenoxyd
2,25	-	Thonerde
36,125	-	kohlensauren Kalk.
407,250	Gran.	

Das Fehlende ist Wasser gewesen, welches vor der Untersuchung nicht entfernt werden durfte, damit nicht etwa bei starkem Glühen Kalk mit Kieselerde in chemische Verbindung treten und somit bei der nachherigen Behandlung mit Salzsäure zu reichlicherer Abscheidung von Kieselerde Anlass geben konnte.

Einen zweiten Versuch stellte ich mit Mörtel an, welcher von der Grundmauer eines Hauses auf hiesiger Neugasse entnommen wurde. Dieses Haus war aber nach der Aussage des jetzigen Besitzers nicht lange vor dem siebenjährigen Kriege erbaut worden, demnach ungefähr 100 Jahre alt.

Auch von diesem Mörtel, welcher noch ätzenden Kalk enthielt, wie ein besonders angestellter Versuch erwies, wurde eine Unze abgewogen und wie voriger mit Salzsäure behandelt. Es bildete sich keine Gallerte über dem zu Boden gefallenen Sande, wohl aber war die überstehende Salzsäure in 2 deutliche Schichten getrennt, in deren unterster eine grosse Menge eines leichten grauen Körpers suspendirt erhalten wurde. Das Ganze wurde nun mit Wasser übergossen und der Sand von der Flüssigkeit, in welcher der eben erwähnte leichte graue Körper in Flocken herumschwamm, durch Schlämmen getrennt. Getrocknet und gewogen, betrug er 383,5 Gran.

Die Flüssigkeit wurde filtrirt. Das auf dem Filter Gebliebene behielt während des Aussüssens und Trocknens seine graue Farbe, nach dem Glühen hingegen hatte es ganz weisse Farbe und erwies sich vor dem Löthrohre als reine Kieselerde. Sie betrug geglüht 10,125 Gr. Das fernere Verfahren war ganz wie es beim ersten Versuche angegeben worden ist; man erhielt 7,75 Gr. Eisenoxyd, 0,75 Gr. Thonerde, 37 Gr. kohlensauren Kalk; folglich enthielten 480 Gr. dieses 100jährigen lufttrocknen Mörtels:

383,5	Gran	Sand
10,125	-	Kieselerde
7,75	-	Eisenoxyd
0,75	-	Thonerde
37,00	-	kohlensauren Kalk.
439,125	Gran.	

Auch hier musste aus schon oben angegebenen Gründen ein

Verlust stattfinden, der für Wasser anzunehmen ist, welches der blos lufttrockne Kalk jedenfalls enthielt.

Uebersieht man diese beiden Analysen, so muss es auffallen, dass die erhaltenen Mengen von Kieselerde, welche aus dem Mörtel durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure ohne Anwendung von Wärme als Gallerte und als in der Flüssigkeit leicht schwimmende Flocken ausgeschieden wurden, keineswegs verbraucht sein konnten, um mit der vorhandenen Thonerde und dem Eisenoxyd kieselsaure Salze, selbst sehr saure zu bilden. Im zweiten Falle so gut, wie ganz augenscheinlich im ersten, bleibt Kieselerde übrig, welche, da sie als Gallerte mit ausgeschieden worden war, mit einer Basis verbunden gewesen sein musste, und diese konnte keine andere sein als Kalkerde. Es resultirt daher unläugbar, dass in beiden Mörteln kieselsaurer Kalk vorhanden gewesen sei, obwohl in dem 300-jährigen Mörtel ungleich mehr als in dem 100jährigen.

Immer aber bleibt es noch unentschieden, ob dieses Kalksilicat nicht etwa schon vor der Verwendung des Kalkes zum Mörtel vorhanden gewesen, oder ob es sich wirklich erst im Laufe der Zeit durch chemische Einwirkung der Kalkerde auf den Sand unter Mitwirkung von Feuchtigkeit gebildet habe. Denn wie leicht konnte sich nicht beim Brennen eines thonhaltigen Kalkes ein Thonerde-Kalksilicat erzeugen, dessen Menge noch vergrössert werden musste, wenn, wie es so häufig der Fall ist, im Kalke Kieselerde mit enthalten war, welche in der Glühhitze sich chemisch mit Kalk vereinigte. Dass diess möglich sei, wird theils durch das bekannte Todtbrennen des Kalkes, theils durch einen von mir zu diesem Behufe besonders angestellten Versuch bewiesen. Es wurden 240 Gran gebrannter Kalk (wie er hier sehr gewöhnlich von Maxen und der Umgegend bezogen und zu Bauten verwendet wird) mit concentrirter Salzsäure behandelt, nachdem er vorher mit möglichst wenig Wasser gelöscht worden war. Er brauste dabei nur wenig und löste sich selbst in der Hitze nicht vollständig auf.

Es blieb ein schwarzer sandiger schwerer Körper zurück (Sand) und in der Flüssigkeit schwammen graue leichte Flokken herum. Durch Schlämmen und Filtriren wurden diese beiden Körper von der Flüssigkeit und von einander getrennt. Der Sand betrug 3,125 Gran, die Flocken, welche sich nach

dem Glühen als Kieselerde auswiesen, betrugen 6,25 Gran. Durch weitere Untersuchung der Flüssigkeit erhielt man 5 Gran Eisenoxyd und 0,375 Thonerde; der Kalk wurde hierbei nicht bestimmt, da diese Bestimmung nichts nützen konnte. Es waren demnach in 240 Gran gebranntem Kalk enthalten:

3,125 Sand
6,25 Kieselerde
5,00 Eisenoxyd
0,375 Thonerde.

Bei mehreren mit denselben und ähnlichen Kalksorten meiner Sammlung angestellten Versuchen konnte ich, wenn sie ungebrannt waren, einen solchen flockigen Körper (Kieselerdehydrat) nicht ausscheiden, wohl aber enthielten sie sämmtlich mehr oder weniger Sand, Eisenoxyd und Thonerde.

Um jedoch diese ganze Sache zur Entscheidung zu bringen und um namentlich wegen des Nichtvorhandenseins des Thones, sowohl im Kalke wie im Sande, sicher zu sein; um ferner vielleicht in Erfahrung zu bringen, ob die mechanische Beschaffenheit des Sandes (oder der Kieselerde) dazu beitrage, dass sich schneller oder langsamer kieselsaurer Kalk im Mörtel bilde, stellte ich folgende Grundversuche an.

Zuerst verschaffte ich mir reinen kohlensauren Kalk in der Form von carrarischem Marmor und Maxener Kalkspath. Beide erwiesen sich nach vorher angestellter chemischer Untersuchung als chemisch reiner kohlensaurer Kalk. Sie wurden in nussgrosse Stücke zerschlagen, in einen hessischen Schmelztiegel eingepackt und in einem gut ziehenden Windofen einer mehr als vierstündigen Weissglühhitze ausgesetzt, während durch ein doppelt gebogenes ⅂ Eisenrohr (dessen längeres Ende durch einen durchbohrten und dem Tiegel als Deckel dienenden Dachziegel bis auf den Boden des Tiegels reichte, während der kürzere Schenkel mit einem Dampfapparate in Verbindung gesetzt wurde) unausgesetzt Wasserdämpfe hindurchströmten. Eine herausgenommene Probe des carrarischen Marmors erwies sich als vollkommen kaustisch, während der Maxener Kalkspath noch Kohlensäure enthielt. Es wurden demnach nur Stücke des ersteren zu den Versuchen angewendet, und zwar wurden 15 verschiedene Portionen, jede zu 160 Gran, in eben so vielen flachen Glasnäpfchen gelöscht und

mit 480 Gran Kieselerde oder Sand und etwas Wasser zu einem gleichförmigen Brei angerührt.

Zu jeder der 3 ersten Portionen wurden 480 Gran chemisch reine geglühte Kieselerde zugerührt. Sie wurden mit No. 1. bezeichnet und zur Seite gestellt.

3 andere Portionen wurden mit eben so viel Quarzpulver vermengt und mit No. 2. bezeichnet. Das Quarzpulver wurde aber erhalten, indem man ein grosses Stück schneeweissen Quarz bis zur Weissglühhitze erhitzte, dann in kaltes Wasser warf, hierauf in einem eisernen Mörser zerstiess, siebte und schlämmte. Man gewann durch diese Behandlung einen aus sehr scharfkantigen Körnern bestehenden weissen Sand, dessen einzelne Körner im Allgemeinen einen Durchmesser von 0,18 bis 0,20 pariser Linie hatten.

3 fernere Portionen, mit No. 3. bezeichnet, wurden mit weissem Sande, wie man ihn in den Haushaltungen zum Scheuern braucht, zusammengebracht. Es wurde dieser Sand vorher durch Schlämmen von den kleinen Glimmerblättchen, die er enthielt, und von dem staubförmigen Sande, so wie durch Absieben von den grösseren Körnern getrennt, so dass er sich im Allgemeinen von dem zu No. 2. verbrauchten gepulverten Quarz nur durch die abgerundete Gestalt seiner Körner unterschied.

Die 10., 11. und 12. Kalkportion vermischte man mit gewöhnlichem braunen eisenhaltigen Kiessande; doch war auch dieser vorher geschlämmt und abgesiebt worden. Sie erhielten No. 4.

Endlich wurden die 3 letzten Portionen Kalk mit demselben Sande gemengt, wie er zu No. 4. genommen worden war, nur mit dem Unterschiede, dass er vorher längere Zeit mit Salzsäure digerirt wurde, um das Eisen und die Spuren von Thon fortzuschaffen. Diese 3 letzten Portionen wurden mit No. 5. bezeichnet.

Sämmtliche 15 Portionen wurden in einem staubfreien Zimmer der Einwirkung der Luft und dem langsamen Austrocknen überlassen, mit dem Vorsatze, nach 8 Tagen die ersten Portionen einer jeden Nummer, nach 4 Wochen die zweiten und nach einem Jahre die letzten Portionen chemisch zu unter-

suchen. Die Zubereitung dieser 15 Portionen geschah den 4. October.

Den 11. October wurden die 5 ersten Portionen einer jeden Nummer und den 11. November die zweiten 5 Portionen jeder Nummer vorgenommen, wobei zu erwähnen ist, dass die ersteren noch nicht ganz trocken, die letzteren jedoch vollkommen ausgetrocknet waren.

Der Gang der Untersuchung war sehr einfach obwohl nicht ganz ohne Mühe. Es wurde eine jede Portion mit concentrirter Salzsäure nach und nach übergossen, und zwar unter häufigem Umrühren so lange, bis kein Brausen stattfand, bei zugesetzten neuen Quantitäten von Salzsäure und bis auch nach dem Erwärmen des Ganzen die Flüssigkeit noch stark sauer reagirte. Hierauf wurde etwas Wasser hinzugebracht und in Porcellanschalen die Schlämmung vorgenommen, um von dem zu Boden gefallenen Sande die leichten Flocken von Kieselerde abzuscheiden. Durch Filtriren und Aussüssen wurden dieselben später vom salzsauren Kalke getrennt, getrocknet und nach dem Glühen gewogen. Hier folgen die gewonnenen Resultate.

Erste Reihe (8 Tage alter Mörtel).

No.	1.	gab	3,75	Gran	Kieselerde.
-	2.	-	0,25	-	-
-	3.	-	0,375	-	-
-	4.	-	0,125	-	-
-	5.	-	0,75	-	-

Zweite Reihe (beinahe 5 Wochen alter Mörtel).

No.	1.	gab	28,5	Gran	Kieselerde.
-	2.	-	3,875	-	-
-	3.	-	4,25	-	-
-	4.	-	2,00	-	-
-	5.	-	1,625	-	-

Vergleicht man die in beiden Reihen erhaltenen Mengen von Kieselerde, so erhellt zunächst, dass in jeder Probe der zweiten Reihe mehr Kieselerde abgeschieden wurde als in der entsprechenden Nummer der ersten Reihe, obwohl in keinem bestimmten Verhältnisse. Eine genaue Vergleichung ergiebt nämlich:

Bei No. 1. der zweiten Reihe $7\frac{3}{5}$ mal mehr
- - 2. - - - $15\frac{1}{2}$ - -
- - 3. - - - $11\frac{1}{3}$ - -
- - 4. - - - 16 - -
- - 5. - - - $2\frac{1}{6}$ - - als

in der ersten Reihe. Daraus dürfte man den Schluss ziehen, dass die Menge des gebildeten kieselsauren Kalkes unter übrigens gleichen Bedingungen von der Zeit abhängig sei, und es dürfte die Untersuchung der noch rückständigen 5 letzten Portionen, also der dritten Reihe, in dieser Beziehung nicht uninteressant sein. (Es wird dieselbe später bekannt gemacht werden). Was ferner die verhältnissmässig grosse Menge von Kieselerde bei No. 1. einer jeden Reihe anlangt, so ist dabei allerdings ein Fehler leicht möglich, wenigstens würden diese beiden Beobachtungen, allein angestellt, nicht viel beweisen können, indem nämlich das Schlämmen hierbei ausnehmend mühsam ist, da wegen der Leichtigkeit der angewendeten, vorher allerdings sehr stark und lange geglühten Kieselerde sehr leicht etwas mit aufgerührt und im Wasser suspendirt erhalten werden kann.

Endlich die mechanische Beschaffenheit der zum Mörtel verwendeten Kieselerde oder des Sandes betreffend, so sieht man, dass die feine Vertheilung, welche die Kieselerde in No. 1. besass, allerdings, wie schon im voraus zu erwarten stand, günstig auf die Bildung von Kalksilicat einwirkte, während der abgerundete oder eckige Zustand der Sandkörner von keinem merkbaren Einfluss gewesen zu sein scheint.

Es hat demnach durch vorstehende Versuche meine frühere Ansicht von dem chemischen Einwirken der Kalkerde auf die Kieselerde einen bedeutenden Stützpunct gewonnen und die Theorie der Verwendung des Mörtels zum Bauen dürfte einige nicht unwesentliche Abänderungen dem zufolge erleiden.

Bisher unterschied man nämlich immer zwischen Luftmörtel (mechanischem Mörtel) und dem hydraulischen oder Wassermörtel (chemischem Mörtel) und glaubte, das Vorhandensein eines sogenannten Cämentes (thonhaltige Substanz) sei durchaus nothwendig, wenn sich hydraulischer Mörtel, oder, was dasselbe ist, wenn sich eine chemische Verbindung von Kalk-

und Kieselerde bilden solle *); durch unsere Untersuchungen hingegen fällt *dieser* Unterschied weg (wenigstens in der Theorie; in der Praxis wird und soll er jedoch fortbestehen, da er etwas giebt, woran sich der Architekt halten kann), indem es der allgemein angenommenen Definition von hydraulischem Mörtel zufolge keinen Luftmörtel geben kann, sobald in diesem die Bildung von kieselsaurem Kalk nachgewiesen ist. Die gewöhnliche Erklärungsweise der Wirkung des sogenannten Luftkalkes, dass das Kalkhydrat Kohlensäure anziehe, dadurch fest werde und die Sandkörner mit einander verbinde, reicht durchaus für die Fälle nicht aus, wo es gilt die ungeheure Festigkeit von Mauerwerk zu erklären, welches entweder sehr alt ist, oder welches an Orten aufgeführt wurde, wo die Kohlensäure nur sparsamen Zugang hatte, wie z. B. bei den Grundmauern der Gebäude unter der Erde, wo selbst nach langer Zeit immer noch ätzender Kalk in reichlicher Menge gefunden wird. Die Bildung von kohlensaurem Kalk im Mörtel macht, dass er *schnell hart* wird, während die Bildung von kieselsaurem Kalk im Mörtel bewirkt, dass er *langsam* zu *festem Stein* wird, wobei nicht übersehen werden darf, dass selbst der Quarz derjenigen Steine, welche mittelst des Mörtels verbunden werden, von dem Kalke nach und nach angegriffen wird und somit eine chemische Verbindung der Mauersteine (wenn ich mich so ausdrücken darf) herstellt, die gewöhnlich schwerer durch Brechstange und Pulver überwunden werden kann, als der mechanische Zusammenhang der einzelnen Theilchen des Mauersteines selbst. Nicht die *Alten* bauten besser und fester, das *Alter* nur thut es.

*) Vergleiche übrigens hiermit die sonst so schöne Abhandlung von Fuchs über Kalk und Mörtel in Erdmann's Journal f. techn. und ökon. Chemie, Bd. III.

XXIV.

Ueber eine neue Verbindung von schwefelsaurem Kalk mit Wasser.

Von

JAMES F. W. JOHNSTON.

(Im Auszuge aus *Phil. Mag. Novbr. 1838.*)

In dem Kessel einer Dampfmaschine der Team-Kohlengrube bei Newcastle, die mit dem Wasser aus der Grube gespeist wird, wurde bisweilen ein glänzender stahlgrauer Absatz bemerkt, der unter dem Mikroskope aus kleinen durchsichtigen, durch kohlige Substanz gefärbten prismatischen Krystallen zu bestehen schien. Die Flächen dieser Krystalle sind zwar gekrümmt, gehören aber nach Brooke einem geraden rhombischen Prisma an.

In einem verschlossenen Gefässe erhitzt, geben diese Krystalle reines Wasser, wobei sie undurchsichtig werden. An der Luft zu 220° F. erhitzt, verlieren sie eine beträchtliche Menge Wasser, und werden sie einige Stunden lang bei 240° erhalten, so wird das ganze Wasser ausgetrieben, sie erleiden dann bei höherer Temperatur keinen weiteren Verlust als den, welcher von der Verbrennung einer kleinen Menge kohliger Substanz herrührt.

In destillirtem Wasser gekocht, lösen sie sich nur in geringer Menge auf. Die Lösung giebt mit Chlorbaryum und kleesaurem Ammoniak weisse Niederschläge.

Im verschlossenen Raume geglüht, verlor das Salz 6,435 p.C. Wasser. Der an der Luft geglühte Rückstand enthielt:

		Anhydrit enthält:
Kalk	41,734	41,532
Schwefelsäure	59,027	58,468.

Das Salz besteht demnach aus:

Schwefelsaurem Kalk	93,272
Wasser	6,435
Kohliger Substanz	0,293
	100,000

Die Formel $\dot{Ca}\,\ddot{S} + \frac{1}{2}\dot{H}$ giebt:

Schwefelsauren Kalk	93,843
Wasser	6,157
	100,000.

Das spec. Gew. des neuen Salzes bei 60° F. ist 2,753 bis 2,761, nach dem Glühen 2,936 — 2,929. Es liegt also zwischen denen des Gipses und Anhydrits und ist nach dem Glühen dem des letzteren gleich. (Gips 2,310 — 2,322, neues Salz 2,757, Anhydrit 2,899—2,96, neues Salz nach dem Glühen 2,932.)

Der Kessel, in welchem dieser Absatz sich gebildet hatte, arbeitet unter einem Drucke von etwa 2 Atmosphären, und von diesem Umstande scheint die Bildung desselben abzuhängen. Es gelang mir nicht, die Verbindung künstlich hervorzubringen.

Es entsteht nun die Frage, ob dieses Salz ein einfaches Hydrat $2\dot{Ca}\,\dddot{S} + \dot{H}$ oder ein Doppelsalz $\dot{Ca}\,\dddot{S} + \dot{Ca}\,\dddot{S}\,\dot{H}$, oder $3\dot{Ca}\,\dddot{S} + (\dot{Ca}\,\dddot{S} + 2\dot{H})$ ist? Der Verf. knüpft hieran einige theoretische Betrachtungen, die wir übergehen. Die Existenz und Bildungsweise dieser Verbindung, sagt er endlich, verbreitet einiges Licht über eine geognostische Frage. Da der Anhydrit nur gemeinschaftlich mit Steinsalz vorkommt, so wurde von Berzelius die Vermuthung ausgesprochen, dass das letztere ein vulcanisches Product sein möge. Wäre der schwefelsaure Kalk aus Wasser abgesetzt, so müsste er nach seiner Meinung sich im Zustande von Gips und nicht von Anhydrit finden. Die Bildung des beschriebenen Halbhydrats aber zeigt, dass die Menge des in solchen Salzen enthaltenen Wassers nicht von der Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser allein abhängt, sondern zugleich von der Temperatur, bei welcher die Krystalle gebildet worden sind. Wäre der Druck in dem Kessel so gross gewesen, dass die Temperatur auf 260° F. gestiegen wäre, so würde sich Anhydrit gebildet haben, wie er bei den Versuchen des Verf. sich bildete, als er Schwefelsäure in eine bei 260° F. siedende Lösung von Chlorcalcium goss.

Zwei Stücke vom äusseren Theile einer anscheinend reinen Anhydritmasse aus Deutschland verloren beim Glühen etwa 6 p.C. Wasser. Das Innere der Masse verlor nur eine Spur. Zeigt sich hier vielleicht eine Neigung des Anhydrits, das neue Salz zu bilden?

XXV.

Guyaquillit, ein neues Mineral organischen Ursprungs.

Von

JAMES JOHNSTON.

(Im Auszuge aus *Ann. of Phil. Novbr. 1838.*)

Ich verdanke Hrn. Brooke eine kleine Menge einer harzigen Substanz, welche ein mächtiges Lager in der Nähe von Guyaquil in Südamerika bilden soll und für welche ich daher den Namen *Guyaquillit* vorschlage.

Ich habe zwei Varietäten des Minerals gesehen; die eine ist fast homogen, von blassgelber Farbe, ohne harzigen Glanz oder Bruch, nicht dicht, sondern als ob sie aus vielen kleinen aneinanderhängenden Theilchen bestände. Die andere Varietät ist mit einer grösseren oder geringeren Menge einer dunkelbraunen bituminösen Substanz gemengt, die zwischen den kleinen Bruchstücken liegt, aus welchen die Masse besteht.

Das reine Mineral ist undurchsichtig, giebt leicht unter dem Wasser nach, lässt sich zu Pulver reiben, ist sehr wenig in Wasser, aber reichlich in Alkohol löslich, mit welchem sie gelbe Auflösungen giebt, die einen *intensiv bittern Geschmack* besitzen. Letztere Eigenschaft ist in hohem Grade charakteristisch. Bei gelindem Abdampfen giebt die weingeistige Auflösung blassgelbe Prismen. In seinem natürlichen Zustande besitzt der Guyaquillit ein spec. Gew. von 1,092, nach dem Schmelzen ist es vielleicht etwas grösser. Bei 157° F. beginnt er zu schmelzen, kommt aber erst bei etwa 212° in dünnen Fluss. Bei der Abkühlung hängt er sich an die Finger und zeigt viel Zähigkeit, indem er sich zu feinen Fäden ausziehen lässt. Nach dem Schmelzen ist er halb durchscheinend, etwas dunkler gefärbt und zeigt harzigen Bruch und Glanz. In einer verschlossenen Röhre über der Lampe erhitzt, schwärzt er sich, wird zersetzt und giebt empyreumatische Producte.

Er löst sich leicht in verdünnten Auflösungen von Aetzkali, weniger in Aetzammoniak auf, womit er gelbe Lösungen bildet, aus denen er durch Säuren wieder gefällt wird. Käufliche Schwefelsäure löst ihn in der Kälte auf und giebt eine dunkel röthlich-braune Auflösung, aus welcher das Harz durch

Wasser, anscheinend ohne eine Veränderung erlitten zu haben, niedergeschlagen wird. Salzsäure, damit gekocht, wird gelb, löst aber nur wenig auf und scheint es nicht zu verändern. Starke Salpetersäure entbindet damit in der Wärme rothe Dämpfe und wird gelb. Sie löst das Mineral jedoch nur in geringer Menge auf, die Auflösung wird beim Erkalten milchig und setzt weisse Flocken ab. Auch durch Zusatz von Wasser wird sie weiss gefällt. Mangel an Material erlaubte nicht, die dabei eintretenden Veränderungen näher zu untersuchen.

Die Wirkung des wässrigen Ammoniaks auf die weingeistige Lösung ist charakteristisch. Die blassgelbe Lösung wird durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak allmählig dunkler und zuletzt dunkel bräunlich-roth. Mit einer Auflösung von Bleizukker in Alkohol giebt die Weingeistlösung einen gelben Niederschlag. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie anfangs keinen, nach einigen Stunden zeigt sich jedoch eine kleine Menge eines sehr dunklen Niederschlages. Zusatz von Ammoniak bewirkt eine braune Fällung, die schnell dunkel wird und eine tief purpurrothe oder schwarze Farbe annimmt. Das Mineral gehört demnach, wie das Harz des Retinasphalts (Retinsäure), zur Classe der sauren Harze.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 7,538 Gr. 20,9 Gr. Kohlensäure und 5,545 Wasser; 8,415 Gr. 23,54 Gr. Kohlensäure und 6,208 Wasser, oder:

	1)	2)
Kohlenstoff	76,665	77,350
Wasserstoff	8,174	8,197
Sauerstoff	15,161	14,453
	100,000	100,000.

Die Formel $C_{20}\ H_{26}\ O_3$ giebt:

C_{20}	=	1528,750	=	76,783
H_{26}	=	162,2348	=	8,148
O_3	=	300,000	=	15,069
		1990,9848		100,000.

Es ist schwer, die rationelle Formel der Zusammensetzung zu bestimmen. Sie kann entweder ein Oxyd

$$C_{20}\ H_{26} + O_3,$$

oder ein Hydrat $C_{20}\ H_{20} + 3H_2\ O$,

oder ein verändertes Terpentinöl sein =

$$C_{20}\ H_{32} \left\{ \begin{array}{l} -\ 6H \\ +\ 3O, \end{array} \right.$$

in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Sauerstoff ersetzt sind.

Das Verhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoffe, = 20:26, macht es unwahrscheinlich, dass es ein blosses Oxyd sei, und dass es kein Hydrat ist, wird dadurch wahrscheinlich, dass das Verhältniss der beiden Elemente im guyaquillsauren Silberoxyde dasselbe bleibt. So gab eine Portion des Silbersalzes von dunkler Farbe beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Kohlenstoff = 17,675 = 20 At.
Wasserstoff = 4,754 = 26,44.

Demnach ist die dritte Formel, oder einfach $C_{20}H_{26}O_3$ der wahrscheinlichste Ausdruck der Zusammensetzung. Um das Atomgewicht des Harzes zu bestimmen, wurden verschiedene Portionen des Silbersalzes bereitet. Es konnte jedoch nicht von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden, da die Säure verschiedene Classen von Salzen von verschiedener Auflöslichkeit zu bilden scheint. Die erhaltenen Salze enthielten von 14,4 bis 75,5 Silberoxyd. Dieser Gegenstand bedarf also noch einer genaueren Untersuchung.

XXVI.

Ueber eine neue Verbindung des Cyans mit dem Eisen.

Von

PELOUZE.

(Compt. rend. VII, No. 14. p. 663.)

Wenn man einen Ueberschuss von Chlor in eine Auflösung von Kaliumeisencyanür oder Kaliumeisencyanid treten lässt, so wird die Flüssigkeit weinroth und nimmt einen lebhaften durchdringenden Geruch an, in dem man die Gegenwart des Chlorcyans, der Blausäure und des Chlors unterscheidet.

Sich selbst, in Berührung mit Luft, überlassen, oder noch besser, bis zum Kochen erhitzt, lässt sie ein grünes Pulver fallen, welches leicht, geschmacklos und aus Cyaneisen, Eisenoxyd und Wasser gebildet ist, und zwar in Verhältnissen, welche sehr schwankend sind und welche in diesem Pulver die Gegenwart mehrerer verschiedener Materien anzuzeigen scheinen.

Dem Einfluss der Luft ausgesetzt, bläut sich dieses grüne Pulver nach und nach und erlangt die Eigenschaften des Berlinerblaues. Bei 180° verliert es Cyan, Wasser, ein wenig Blausäure, und in wenig Augenblicken nimmt es eine sehr reiche und intensive purpurartige Bläue an.

Um das Eisenoxyd, welches es immer einschliesst, fortzuschaffen und das Berlinerblau, welches man zuweilen darin findet, muss man es mit dem Acht- bis Zehnfachen seines Gewichtes concentrirter Chlorwasserstoffsäure mischen und die Flüssigkeit zum Kochen bringen. Das Eisenoxyd löst sich auf und das Berlinerblau wird zerstört; man hält die Operation für beendet, wenn eine kleine Quantität von der filtrirten Flüssigkeit von Wasser nicht mehr gefällt und blau gefärbt wird.

Der grüne Rückstand wird gut ausgewaschen und in dem luftleeren Raume so lange getrocknet, bis er nichts mehr am Gewicht verliert.

Es ist dann derselbe eine ganz reine Verbindung, deren Formel folgende ist:

$$FeCy_2 + Fe_2Cy_6 + 4\dot{H}.$$

Sie enthält mehr Cyan als das Berlinerblau, und ihre Umwandlung in diese letztere Substanz, durch Wärme oder anhaltenden Einfluss der atmosphärischen Luft bewirkt, erklärt sich daher sehr leicht.

Die Menge des Wassers, welche diese Substanz enthält, ist bemerkenswerth, denn der Wasserstoff desselben reicht gerade hin, um mit dem Cyan Blausäure und (der Sauerstoff) mit dem Eisen ein der Cyanstufe entsprechendes Oxyd zu bilden, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:

$$FeCy_2 + Fe_2Cy_6 + 4(H_2O) =$$
$$FeO + F_2O_3 + 4(H_2Cy_2).$$

Die Existenz dieser neuen Verbindung, welche dem Magneteisenstein entspricht, lässt ein analoges Chlorid, welches noch nicht aufgefunden ist, vermuthen.

Dieses Cyanür ist viel beständiger als das Berlinerblau; nur ein stundenlang anhaltendes Kochen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure vermag es zu zersetzen.

Die Flüssigkeit, welche man dadurch erhält, ist ein Gemenge von Eisenchlorid und Eisenchlorür. Das Chlor zerstört es noch viel schwerer.

Eine kaustische Kalilauge zersetzt es sogleich und verwandelt es in *Eisenoxyd*, welches niederfällt, und in ein Gemenge von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, welche sich auflösen.

Nach der gefällten Menge des Eisenoxydes ist es wahrscheinlich, dass die Zersetzung auf folgende Weise vor sich gehe:

$$6FeCy_2 + 6F_2Cy_6 + 24H_2O + 15KO =$$

$$5Fe_2O_3 + \underbrace{Fe_2Cy_6 + 3KCy_2}_{\text{1 At. rothes Salz}} + \underbrace{6FeCy_2 + 12KCy_2}_{\text{6 At. gelbes Salz.}} + 24H_2O$$

Das Ammoniak zersetzt auf ganz ähnliche Weise, doch ist es nöthig, dass es länger darauf einwirke.

Ich habe gefunden, dass die grüne Materie, von der ich so eben gesprochen habe, unter sehr vielen Umständen erzeugt wird. Sie ist es, welche die erste Krystallisation des Kaliumeisencyanids, nach Gmelin's Methode dargestellt, verunreinigt. Es erzeugt sich in Menge, wenn saure Flüssigkeiten, besonders in der Wärme, mit diesem Salze oder mit Kaliumeisencyanür in Berührung sind.

XXVII.

Ist ein salpetersaures Salz in den Hollunderblüthen?

Vom

Prof. HÜNEFELD,

in Greifswald.

Als ich die Blüthenfarben untersuchte (*s. mehrere Aufsätze in dies. Journ.*), prüfte ich auch, ob man sie in sehr concentrirter Zuckerauflösung erhalten könnte. Das Resultat fiel negativ aus. Dabei beobachtete ich, dass die meisten Blüthen bei ihrer Zersetzung, auch in der mehr oder weniger concentrirten Zuckerauflösung, ein kräftiges Ferment erzeugten. Bekanntes darüber vergleichend, stiess ich auf folgende Bemerkung Döbereiner's (*s. dess. Beitr. H. 3. p. 97*). „Eine merkwürdige Erscheinung gewahrte ich, als ich eine Zuckerauflösung durch Fliederblumen (*Fl. Sambuci*) in Gährung versetzen wollte. Diese Blumen waren frisch und nur aus Versehen meines Dieners zwei Tage lang aufeinander gehäuft liegen geblieben. Wie ich mir dieselben reichen liess, fand ich sie

welk und im Innern warm, aber sonst weder in Form noch in Farbe oder Geruch verändert. Ich liess sie zerschneiden und brachte sie dann mit der Zuckerauflösung in Berührung. Die flüssige Masse verhielt sich mehrere Tage lang ruhig, aber am fünften Tage bemerkte ich, dass der mit Luft erfüllte Raum der Glaskugel, worin dieselbe enthalten war, das durchgehende Licht dunkelgelb färbte; die Geruchsorgane entdeckten als Ursache dieser Erscheinung das Dasein von salpetriger Säure. Das Auftreten dieser Säure, oder vielmehr des Salpetergases, dauerte mehrere Wochen fort und am Ende des Processes fanden sich in der Flüssigkeit blos Zucker und eine nicht kleine Menge Salpetersäure, aber keine Spur von Alkohol."

Diese Angabe interessirte mich sehr. Ich prüfte sie in der vorgeschriebenen Art, aber ich konnte durchaus kein Salpetergas wahrnehmen, und bei den dreimaligen Wiederholungen des Experimentes blieb es bei dem negativen Resultate. Da die Bildung des Salpetergases doch wohl einen Nitratgehalt der Hollunderblüthen voraussetzen würde, so untersuchte ich solche von verschiedenen Bäumen auf Nitrat. Es wurde ein evaporirtes Infusum von Sambucusblüthen mit Schwefelsäure erhitzt, darauf Indigoauflösung hinzugethan und wieder erhitzt: die Flüssigkeit färbte sich erst bläulich-grün, dann grün, und ich glaubte diess einem geringen Nitratgehalt zuschreiben zu müssen. Es wurde nun das evaporirte Decoct mit Schwefelsäure destillirt: das säuerliche Destillat enthielt nur Salzsäure. Weiterhin fand ich, dass schwefelsaure Indigauflösung durch einige organische Stoffe, besonders beim Erhitzen, leicht grün wird; unter folgenden Zusätzen: Gerbsäure, Gallussäure (beide nicht ganz rein) brauner Extractivstoff, Quassia- und Chinainfusum, Galle, Amylon, Gummi, Anisöl u. a. entfärbten die ersteren 6 bis zum Grün, die anderen 3 waren indifferent. Es scheinen wohl nur die leicht oxydirbaren organischen Körper diese Grünung des Indigo's hervorzubringen. Da nun hiernach kein salpetersaures Salz in den Hollunderblüthen sich zeigte, so ist jenes Factum mir noch sehr räthselhaft, und es wäre für die organische Chemie ganz wünschenswerth, wenn Döbereiner, der dargelegt hat, dass sich bei der pflanzlichen Gährung auch Ammoniak bildet, jene Erscheinung noch einmal prüfen möchte, da es bei organisch-chemischen Veränderungen häufig nicht

gestattet ist, dass der andere das als Irrthum bezeichne, was er in der Wiederholung des Versuches nicht bestätigt gefunden hat: die bestimmte Art des Bestehens und die bestimmte Art des Vergehens des organischen Stoffes fordern auch häufig eine bestimmte Combination äusserer Umstände. Ganz unwahrscheinlich ist es ja nicht, dass sich bei der pflanzlichen Gährung Salpetersäure bilden könne, da einige Gewächse, wie *Borago off.*, *Conium maculat.*, *Beta vulg.* u. a. reichlich genug Salpeter enthalten. Payen giebt als Nitrat im Safte der Runkelrübe salpetersaures Kali und salpetersaures Ammoniak an. — Joss *(s. Arch. d. Pharm. XIII.)* hat in einem Extracte, welches aus Chamillen eines Gartens bei Budweis bereitet war, eine solche Menge Salpeter beobachtet, dass nach der Berechnung 30 Pf. Chamillen fast 1 Pf. Salpeter enthalten haben mussten (?). Ganz besonders ist hier Braconnot's Angabe *(Ann. de Chim. et de Phys. XXXV, 260)* in Erinnerung zu bringen: Runkelrübenblätter, die frisch untersucht keinen merklichen Salpetergehalt zeigten, waren an den Stielen mit einer unzähligen Menge kleiner Salpeterkrystalle ganz durchdrungen und überzogen, als sie, um getrocknet zu werden, in Bündel gebunden und an einem mässig erhellten, warmen, etwas feuchten Ort an Bindfäden aufgehangen und nach einigen Monaten untersucht wurden. Auch waren Klee- und Aepfelsäure bei dieser Veränderung ganz verschwunden. Uebrigens vermögen auch Pflanzensäuren, namentlich auch Essigsäure salz- und salpetersaure Salze bei erhöhter Temp. zum Theil zu zerlegen, so dass man, falls *jene* Hollunderblüthen ein Nitrat enthielten, die Freiwerdung von Salpetersäure und Bildung von Salpetergas wohl nicht unerklärbar finden könnte.

XXVIII.

Ueber die Ammoniakbildung bei der Einäscherung von Pflanzen und Pflanzentheilen.

Vom
Prof. HÜNEFELD, in Greifswald.

Bei der Einäscherung einer Reihe von Blüthen, behufs der Untersuchung ihres Eisengehaltes *(s. dies. Journ.)* bemerkte

ich dann vorzüglich die reichliche Bildung von Ammoniak, wenn die kohlige Masse eben anfing, sich mit Asche zu bedecken, und nun bei noch glühendem Tiegel in eine feuchte Atmosphäre gebracht oder gegen die ausgeathmete Luft gehalten wurde. Die Bildung von Ammoniak ist dabei so reichlich, dass geröthetes Lackmuspapier, welches dem Tiegel von oben genähert wird, sogleich sich bläuet. Alle Blüthen, die ich auf Eisengehalt untersuchte (*s. a. a. O.*) geben auch eine ammoniakbildende Kohle, und obschon auch das Kraut vieler, wahrscheinlich aller Pflanzen, auf gleiche Weise verkohlt, dieselbe Erscheinung darbietet, so scheint doch in der Regel das gebildete Ammoniak-Quantum hier geringer zu sein. Um den Gegenstand weiter zu verfolgen, stellte ich folgende Versuche an: 1) Es wurden zwei Pfunde trocknes, gröblich gepulvertes Kartoffelkraut verhohlt, die Kohle in eine eiserne Quecksilberflasche (nachdem ich sie mit drei Oeffnungen nach oben, um kurze Flintenläufe einzusetzen, hatte versehen lassen) gethan, so dass diese bis zur Hälfte erfüllt war, die Flasche zwischen Kohlengluth gestellt und darauf durch die eine Mündung derselben Luft, mittelst des Blasebalges durch die andere dann und wann Wasserdampf eingeführt; die dritte Mündung der Flasche, mit einem krumm gebogenen eisernen Rohre versehen, wurde mit einem Glaskolben in Verbindung gesetzt, welcher mit Salzsäure haltigem Wasser versehen war. Wurde nicht immer sehr langsam geblasen und war die Gluth nicht schwach, so entstanden kleine Verpuffungen in dem Apparate, von der Verbindung des erzeugten Wasserstoffes und Kohlenoxydgases und des Oxygens der atmosphärischen Luft. Bei ruhigem Fortsetzen der Operation fanden diese Verpuffungen nicht statt, und es tröpfelte dann eine Flüssigkeit in das saure Wasser ab, wenn anders die Abkühlung des Kolbens hinreichend war, welche stark ammoniakalisch roch, in der Berührung mit dem sauren Wasser brauste, Quecksilberoxydulnitrat schwärzlich fällte u. s. w., kurz sich wie kohlensaures Ammoniak, und zwar wie Einfachcarbonat verhielt. Das Einfachcarbonat des Ammoniaks lässt sich daran sehr leicht erkennen, dass es, mit Weingeist destillirt, kein Effervesciren oder Brausen verursacht, wie es bei dem Bi- und Sesquicarbonat stattfindet, wovon ich in diesem Journale, *B. VII*, 25, gesprochen habe. Ob unter

obigen Umständen immer nur Einfachcarbonat entwickelt wird, habe ich nicht weiter untersucht. Nachdem ich die erwähnte Operation einige Stunden fortgesetzt hatte, fand ich die vorgeschlagene Salzsäure gesättigt und erhielt beim Verdampfen der Flüssigkeit eine reichliche Menge Salmiak, und gleichwohl entwickelte sich immer noch, wie vorher, merklich Ammoniak aus der Flasche. Es wurde ferner 2) Flatterruss geglüht und dann die Kohle auf ähnliche Weise behandelt; hier bildete sich nur eine sehr geringe Menge Ammoniak; derselbe wurde 3) mit etwas kohlensaurem Kali gemengt, darauf ausgeglüht und wie 1 und 2 behandelt: es bildete sich nun deutlicher Ammoniak, obschon die Quantität gegen 1) nur unbedeutend zu nennen war. 4) Es wurde Pulver von möglichst reinem Mimosengummi verkohlt und dann wie bisher behandelt: es bildete sich nur eine Spur Ammoniak. 5) Das Gummipulver wurde mit etwas Kalk und Wasser, in einem anderen Falle mit etwas Kali und Wasser gemengt, getrocknet, verkohlt und, wie angegeben, damit verfahren: es bildete sich schon merklicher Ammoniak als bei 4). Die alkalihaltige Kohle wurde 6) mit Knochenmehl gemengt, von Neuem verkohlt und dann auf ähnliche Weise behandelt: es erzeugte sich eine grössere Quantität Ammoniak. Aus den bisherigen Versuchen ergab es sich noch nicht, dass nur eine stickstoffhaltige Kohle die Ammoniakbildung veranlasse oder dass sich auch ohne Hinzutritt des Stickstoffes der Atmosphäre Ammoniak bilde. Wenn auch die Vermuthung, dass Kohle bei der Temperatur des schwachen Glühens den Stickstoff der atmosphärischen Luft und den Wasserstoff des Wassers disponire zur Ammoniakbildung, durch die Versuche 2) und 4) schwankend geworden war, so sprachen doch die anderen 3) und 5) dafür, dass es eine alkalihaltige Kohle sein müsse, und es konnte sich auch immer die Ansicht behaupten, dass, vielen ähnlichen Erscheinungen, namentlich dem Platinschwamm, analog, die Kohle dazu eine eigenthümliche Beschaffenheit erheische, vielleicht auch eine gewisse Quantität Stickstoff enthalten müsse, um diese Fähigkeit zu haben. Ich schritt daher zunächst zu folgendem Versuch: 7) Es wurde röhrenförmig zusammengelegtes feinmaschiges eisernes Drathgeflecht mit jener ammoniakbildenden Kartoffelkrautkohle gefüllt, dasselbe in einen Flintenlauf gethan, dieser zwischen Kohlen zum schwachen Glühen

gebracht und nun blos Wasserdampf langsam durchgeleitet. Die aus dem Flintenrohr hervorsteigenden Dünste bildeten unausgesetzt starke weisse Nebel in der Nähe von Salzsäure, brannten schwach blaulich und zeigten sich als ein Gemenge von Kohlenoxydgas, kohlensaurem Gas, Wasserstoffgas und vergastem kohlensaurem Ammoniak. Die Ammoniakbildung fand hier also ohne atmosphärische Luft statt, und dauerte, wie der fortgesetzte Versuch zeigte, so lange als noch nicht alle Kohle zu Asche geworden war. Wie viel Ammoniak hierbei aus den zwei Pfund Vegetabil gebildet wurde, habe ich nicht besonders untersucht, gleichwohl kann ich sagen, dass die Menge auffallend war, so dass die Pflanzenkohle der Kräuter, besonders der Blumen, als eine mit merkbarer Menge Stickstoff verbundene betrachtet werden kann und bei der trockenen Destillation nur die geringere Menge des Stickstoffs zu Ammoniak wird. Im übrigen bildet auch nur die alkalihaltige Stickstoffkohle mit dem Wassergas Ammoniak.

XXIX.

Zu den Eigenschaften des Aurikel- und Primel-Camphers.

Vom

Prof. HÜNEFELD, in Greifswald.

In *Bd. VII, S. 61 dieses Journals* habe ich von den Stearoptenen der Wurzeln von *Primula veris* und *Auricula* gesprochen. In der Primelwurzel fand ich auch einen eigenthümlichen krystallisationsfähigen und nicht sauerstoffsüchtigen Extractivstoff, Primulin, und einen eigenthümlichen Kratzstoff. Ich habe diese Stoffe noch im Auge behalten, um sie in verschiedenen Entwickelungszeiten der Pflanzen zu studiren; vorzüglich wollte ich sehen, ob die Aurikelpflanze ganz ohne Primulin und Kratzstoff sei; ich fand zu keiner Zeit etwas davon, so dass also ein wesentlicher stofflicher Unterschied zwischen beiden Pflanzen besteht, die sich doch sonst so nahe stehen. Wir finden dergleichen chemische Verschiedenheit bei äusserer Aehnlichkeit und systemlicher Verwandtschaft nicht selten, und man sieht nach allen Seiten, dass, so wichtig es auch sonst für die wissenschaftlichen Aufgaben der Botanik

und Zoologie ist, die Verschiedenheit und Aehnlichkeit der Mischung kein Classificationsprincip gewähren, obschon es in der Systematisirung der organischen Gebilde im Einzelnen von Nutzen sein kann.

Es wurde ein über Aurikelwurzeln destillirtes, also aurikelstearoptenhaltiges Wasser, was anderthalb Jahre verkorkt gestanden hatte und während dieser Zeit etwas gelblich und trübe geworden war, mit einer Auflösung von Eisenoxydoxydul versetzt: es entstand eine auffallende Röthung, bis zur Farbe eines dunklen Braunbiers; nach einer Viertelstunde Stehens entfärbte sich die Flüssigkeit und setzte ein bräunliches Pulver ab. Hieran knüpften sich verschiedene Versuche, deren Resultate folgende sind: Auch das Eisenchlorid röthet stark das Aurikelwasser; erhitzt man die rothe eisenhaltige Flüssigkeit bis zum Sieden und lässt sie ein Weilchen kochen, so entfärbt sie sich gänzlich, und die Flüssigkeit enthält Eisenoxydulsalz aufgelöst; sie setzt dabei ein braunes Pulver ab, welches sich wie ein harziger Stoff und dem Harz sehr ähnlich verhält, welches man auch in der Aurikelwurzel schon gebildet und in verschiedenen Stellen der Wurzel abgelagert findet. Setzt man zu dem durch Eisensalz gerötheten Wasser irgend eine Säure hinzu, so verschwindet die Röthung sogleich, und das Wasser wird ganz farblos. Ueber Primelwurzeln destillirtes Wasser wurde ebenfalls, jedoch viel schwächer, durch das Eisensalz roth gefärbt. Eisenoxydulsalze bewirkten keine Röthung. Beide destillirte Wässer rötheten Lackmuspapier; sie waren, besonders das Primelwasser, während jener Zeit auffallend viskös geworden, so dass es beim Ausgiessen sich in Fäden ziehen liess. Um diese Eigenschaft weiter zu verfolgen, dampfte ich das vorräthige Primelwasser ab, erhielt aber von 2 Quart Wasser nur einen 2 Gran betragenden Rückstand, der ausser aus Harz noch aus einem andern Stoffe bestand, von dem ich aber, da das Quantum zur weiteren Untersuchung zu unbedeutend war, nichts anders sagen kann, als dass er wahrscheinlich ein verhärteter Schleim war. Es ist in der That merkwürdig, wie einige Pflanzenschleime schon in sehr geringer Quantität das Wasser auffallend viskös machen; von den Thierschleimen kann man Aehnliches sagen: der *liquor amnii* (der Kühe) ist mitunter sehr

viskös, ganz besonders der von dem Embryo verschluckte, und dampft man davon einige Pfunde ab, so erhält man doch nur eine sehr geringe Quantität unauflöslich und bräunlich-gelb gewordenen Schleims. Dass die beiden aromatischen Wässer sich merklich verändert hatten, zeigte sich auch darin, dass sie Silbernitrat und Bleiacetat fällten, was sie früher, als sie eben destillirt worden waren, nicht thaten. Es wurden hierauf die vorräthigen, rein und krystallisirt dargestellten Stearoptene in Weingeist aufgelöst und diese Lösung mit viel destillirtem Wasser versetzt, dann Eisenchlorid hinzugethan: es entstand im Aurikelwasser eine starke Röthung, ähnlich der durch Schwefelcyankalium; eine schwächere kam in dem Primelwasser zum Vorschein. Nach längerem Stehen schlug sich ein bräunlich-gelbes Pulver nieder, welches sich wie ein Harz verhielt. Eben so zeigte sich noch eine deutliche Röthung, wenn das Infusum von Aurikelwurzel mit Eisenchlorid versetzt wurde. Primulinauflösung wurde von diesem Mittel nicht verändert, und die des Kratzstoffs wurde zwar verdunkelt, aber nicht geröthet.

Ich erinnere mich keines Stearoptens oder Eläoptens, von dem eine ähnliche Wirkung auf Eisenoxydsalze angegeben worden wäre (von Brenzölen abgesehen), mit Ausnahme des Nelkenöls, von dem man weiss, dass es, über Eisenfeile stehend, eine Purpurfarbe annimmt, und des in kochendem Wasser gelösten Nelkenölkali's oder Natrons, welches, mit Eisenvitriolauflösung versetzt, ein sich sogleich blau färbendes Magma giebt. Es hat diese Reaction äusserlich viel Aehnlichkeit mit dem des Sulfosinapins-, der Mecon- und Schwefelblausäure, und es verdient überhaupt Beachtung, dass noch mehrere andere Stoffe, z. B. auch schweflige Säure und unterschwefeligsaures Kali, durch Eisensalze stark geröthet werden, oder mit demselben intensiv roth gefärbte Verbindungen eingehen.

XXX.

Analyse der Schmetterlingseier.

Von

HUGO REINSCH.

Da es in diesem Jahre eine ausserordentliche Menge weisser Schmetterlinge (Heckenweissling, *Papilio crataegi*) gab,

welche die Blätter der Bäume, vorzüglich der Aepfelbäume, mit ihren Eiern besetzten, so nahm ich mir vor, diese, da man sie in hinlänglicher Menge erhalten konnte, einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen, um deren Bestandtheile mit denen der Vogeleier vergleichen zu können, da ohnehin diese Körper aus der Classe der Insecten bis jetzt kaum einer Beobachtung gewürdigt worden sind.

Der Heckenweissling legt seine Eier vorzüglich Vormittags in kleinen, dicht neben einander in Reihen stehenden Häufchen von 50 bis 100 Stück, welche durch einen Leim zusammengekittet sind. Löst man ein Eichen ab und betrachtet es unter einem einfachen Mikroskope, so erscheint es als ein ovaler Körper, der nach der Seite, wo er am Blatte festhing, rund ist; gewöhnlich kann man noch einen kleinen Krystalltropfen oder eine warzenförmige Erhöhung an der Seite des Eies bemerken; nach oben verlängert sich dieses in 6 deutliche Rippen, welche sich in 6 weissen Warzen endigen, so dass dadurch eine kleine Grube am Ende des Eies entsteht; dadurch bekommt es eine täuschende Aehnlichkeit mit einer Mohnsamenkapsel. Ich sammelte mittelst eines Messers solcher Häufchen so viel ich bekommen konnte, so dass ich 42 Gran erhalten hatte; da 320 Eier einen Gran wogen, so war die Summe der gesammten Eier = 13440.

a) Die Eier wurden in einem Porcellanmörser zerquetscht, dabei floss eine gelbe, dem Eidotter der Hühnereier ganz ähnliche, dicke Flüssigkeit heraus, welche einen dem Moschus entfernt ähnlichen Geruch, einen eidotterähnlichen, wenig kratzenden Geschmack besass, und auf Lackmuspapier schwach röthend wirkte. Die Eierhülsen wurden hierauf so lange mit Wasser abgerieben, als dieses noch merklich gefärbt wurde, und dann von der Flüssigkeit durch Seihen getrennt. Die Bälge, nachdem sie bei 18° R. getrocknet worden, glichen gelben, glänzenden Schuppen und wogen 2,3 Gran, die Eierflüssigkeit betrug demnach 29,7 Gran.

b) Die Bälge wurden mit Aether zu wiederholten Malen ausgekocht, bis dieser nicht mehr gelb gefärbt erschien; nachdem sie bei 18° R. getrocknet, glichen sie fast weis-

sen, glänzenden, voluminösen Schuppen; sie wogen 1 Gran, der Aether hatte also 1,3 Gran ausgezogen.

c) Die Hülsen wurden nun mit verdünnter Salzsäure digerirt und bis zum Kochen erhitzt, wobei sie sich fast unlöslich verhielten, und die abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gesättigt; hierbei bildete sich ein weisser flockiger Niederschlag, der für kohlensauren Kalk gehalten wurde. Die Hülsen wogen nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen noch 0,9 Gran, die Salzsäure hatte also 0,1 Gran kohlensauren Kalk ausgezogen.

d) Die Hülsen wurden mit Aetzlauge gekocht, sie lösten sich darin fast ganz auf, aus der kalischen Lösung wurde durch Säuren wieder ein weisser flockiger Präcipitat gefällt; sie bestehen also aus verhärtetem Eiweiss mit etwas Faserstoff.

e) Ein wenig von diesen Hülsen, in einem Platinlöffel erhitzt, fing an zu schmelzen, braun zu werden, den stinkenden Geruch nach thierischem Oel zu verbreiten und Ammoniakdämpfe zu erzeugen; eine schwach glänzende, schwer zu verbrennende Kohle blieb zurück.

f) Die bei *a* gewonnene gelbe Flüssigkeit, welche 9 Drachmen betrug, wurde zum Kochen erhitzt, das Eiweiss gerann sogleich zu gelben Flocken, während die darüber schwimmende Flüssigkeit opalisirte, und einen eiersuppeähnlichen Geruch annahm. Das abgeseihte und getrocknete Eiweiss war zäh, gelblich und wog 6 Gran.

g) Dieses wurde wie die Bälge mit Aether behandelt, so lange als dieser noch etwas auszog; getrocknet, bildete es eine ziemlich spröde, schmuzig-weisse Masse von schwachem Eiweissgeruch und wog 3,5 Gran, der Aether hatte also 2,5 Gran ausgezogen.

h) Die ätherischen Tincturen von b und g wurden vermengt in einer Schale der freiwilligen Verdampfung überlassen, es blieb ein gelbes, butterartiges, kratzend schmeckendes, eigenthümlich riechendes, sauer reagirendes Oel zurück.

i) Dieses wurde mit 2 Drachmen 60 % Weingeist übergossen, der Alkohol nahm eine gelbliche Farbe an; nachdem er abgegossen und der freiwilligen Verdampfung überlassen worden war, blieben einige Tröpfchen eines

dünneren, den specifischen Geruch des Eiweisses besitzenden Oeles zurück, während das zurückbleibende butterartige Oel seinen Geruch fast ganz verloren hatte. Das mit dem Weingeist ausgezogene Oel, auf Fliesspapier gebracht und erwärmt, verflüchtigte sich ganz, unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruchs und ohne Zurücklassung eines Fettflecks; es war demnach ein ätherisches Oel.

k) Das butterartige, fette Oel wurde mit Aetzkalilauge übergossen, in der Kälte schien diese fast nicht darauf zu wirken, sobald sie aber mit einander zum Kochen erhitzt wurden, löste sich das Oel unter starkem Schäumen und Entwickelung eines Seifengeruches ziemlich langsam zu einer trüben, gelben Flüssigkeit auf; nachdem die Lösung einige Zeit ruhig gestanden hatte, schied sich eine Substanz in gelben Flocken aus, diese wurde durch Verdünnung der Flüssigkeit und Filtration getrennt, sie betrug 0,4 Gr., war gelb, zäh, fast klebend, war also wachsartige, nicht verseifbare Substanz (Myricin).

l) Ein Theil der kalischen Oellösung wurde mit etwas Schwefelsäure in einem Gläschen übersättigt, und zugleich ein Bleipapier mit eingebracht, es wurde kaum eine Spur von Schwefelreaction auf das Papier, wohl aber noch ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoffgas bemerkt; in dem Oele ist demnach nur eine Spur von Schwefel enthalten.

m) Das Eiweiss von g wurde mit Aetzkalilauge übergossen und die Mischung erwärmt, es löste sich schnell zu einer klaren Flüssigkeit auf; diese wurde mit verdünnter Schwefelsäure auf einmal übersättigt, ein zu gleicher Zeit mit eingebrachtes Bleipapier wurde sogleich stark geschwärzt, es ist demnach in dem Eiweiss ein bedeutender Schwefelgehalt enthalten. Präcipitirt man eine verdünnte Bleiauflösung mit dieser Kalisolution, so entsteht ein röthlicher Niederschlag, der erst nach einiger Zeit schwarz wird.

n) Das bei g zurückgebliebene opalisirende Wasser wurde bis zur Hälfte abgeraucht und mit absolutem Weingeist vermischt; es entstand nur eine sehr geringe Trübung, die Flüssigkeit enthielt also nur eine Spur thierisches Gummi; hierauf wurde sie bis zur Trockne eingedampft,

es blieb eine schmuzig-weisse krystallinische Salzmasse zurück, welche 2,2 Gr. wog, diese bestand aus einem Gemenge von Salzen mit thierischem Leim. Die Hälfte davon wurde mit Kalkhydrat zusammengerieben, es entwickelte sich dabei ein starker, stinkender Ammoniakgeruch, ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab erzeugte weisse Dämpfe von Salmiak; die Masse enthielt also Ammoniaksalze.

o) Die andere Hälfte der Salzmasse wurde zuerst im Platinlöffel geglüht, dabei blähte sie sich stark auf, es entwickelte sich brenzlich-thierisches Oel und Ammoniak, sie konnte aber nicht von der Kohle durch Glühung in der Löthrohrflamme befreit werden, sondern schmolz nur zu einer schwarzen Perle; diese wurde nun auf Kohle im stärksten Glühen erhalten, dabei schäumte sie stark, endlich erschien sie vollkommen wasserklar, nach dem Erkalten wurde sie emailartig, mit einem Stich in's Rothe, sie wog 0,12 Gr. Auf ein angefeuchtetes, geröthetes Lackmuspapier wirkte sie alkalisch. Im Wasser schien sie fast unlöslich zu sein; als einige Tropfen silberhaltige Salpetersäure zugesetzt wurden, bildeten sich sogleich gelbliche Wolken, und die Perle löste sich vollkommen auf. Als ich die Flüssigkeit mit Ammoniak sättigte, entstand ein gelber Präcipitat, der sich in einem Ueberschuss von Ammoniak nicht auflöste; durch einen Splitter zugesetzter Oxalsäure entstand sogleich eine weisse Trübung. Die Flüssigkeit wurde durch Salpetersäure nochmals klar gemacht und blausaures Kali zugetropft; dabei entstand eine bläuliche Färbung. Daraus ergiebt sich nun, dass die Salze der Flüssigkeit von g aus phosphorsaurem Kalk und Ammoniak, welches letztere wahrscheinlich mit einer organischen Säure oder mit dem Leim in Verbindung war, bestehen, mit einer Spur von Eisen, vielleicht auch einer geringen Menge Kali, da die Perle etwas durchsichtiger war, als sie von blossem phosphorsaurem Kalk zu entstehen pflegt.

Die Schmetterlingseier bestehen also aus 10,5 festen Theilen und 31,5 Wasser, oder in 100 Theilen aus 25 festen und 75 flüssigen Theilen. Die einzelnen Bestandtheile sind:

			in 100 Theilen
Nach d,	verhärtetes Eiweiss	0,90	= 2,14
„ c,	kohlensaurer Kalk	0,10	= 0,22
„ g,	Eiweiss	3,50	= 8,32
„ b, g, h,	fettes Oel mit	3,40	= 8,22
„ i,	Spur von äther. Oel		
„ k,	Wachs	0,40	= 0,88
„ l,	Schwefel		
„ o,	phosphorsaurer Kalk	0,24	= 0,57
„ o,	Spur von Eisen		
„ n,	Ammoniak mit Leim	1,96	= 4,65
	Wasser	31,50	= 75,00
		42,00	100,00.

Aus obiger Untersuchung ergiebt sich nun, dass die Eier der Schmetterlinge ähnlich zusammengesetzt sind wie die Eier der Vögel. Die Schalen der ersteren enthalten aber nur eine sehr geringe Menge kohlensauren Kalk und gleichen in ihrer Zusammensetzung mehr den Eihäutchen unter der Schale der Vögeleier. Merkwürdig ist es, dass der Schwefel nur als eine Spur in dem Oele der Eier gefunden wurde, während er in ziemlicher Menge in dem Eiweiss vorhanden war; er scheint demnach in eigenthümlicher Verbindung mit letzterem zu sein, denn man sollte diesen nach seiner chemischen Qualität vielmehr in dem fetten Oele vermuthen.

XXXI.

Ueber eine eigenthümliche Verunreinigung der käuflichen Salzsäure.

Von

HUGO REINSCH.

Die im Handel vorkommende Salzsäure ist wohl nie ganz rein anzutreffen; da man aber doch zuweilen genöthigt ist, sich derselben zu bedienen, und dabei Erfahrungen machen könnte, welche zu ganz falschen Schlüssen Veranlassung geben könnten, so halte ich es nicht für unzweckmässig, darauf aufmerksam zu machen.

Die gewöhnlichsten Verunreinigungen der Salzsäure sind die mit Schwefelsäure und mit Eisen, welche leicht durch die bekannten Reagentien entdeckt werden und zu keiner Täuschung

Veranlassung geben können, aber eine dritte eben so häufige Verunreinigung ist die mit organischen Substanzen, und diese kann allerdings auf ganz andere Vermuthungen führen, wie sich aus Nachfolgendem ergeben wird. Bekanntlich war Faraday der Meinung, dass die gelbe Farbe des, bei einem erhöhten Druck zur Flüssigkeit comprimirten salzsauren Gases vom Eisen herrühre, bis Neumann nachwies, dass diese gelbe Farbe noch gewöhnlicher von einer organischen Substanz herrühre. *(S. Berzelius 3. Aufl. Bd. 2., S. 184.)* Es ist mir bis jetzt noch keine vollkommen farblose käufliche Salzsäure vorgekommen, sondern meistens hat sie wenigstens eine gelb-grünliche Farbe, welche bis zum Stroh- und Intensivgelben übergehen kann. Es ist weit leichter die englische Schwefelsäure farblos zu erhalten, zumal sie fast immer einen kleinen Gehalt von Salpetersäure hat, als die Salzsäure, wenn letztere auch bei der Bereitung vollkommen farblos erhalten worden wäre; der Grund liegt in der Verdampfung, die Säure stösst beständig Dämpfe aus, welche sich an der Oeffnung des Gefässes mit der Luftfeuchtigkeit zur Flüssigkeit verbinden; dabei kommt der in der Luft schwebende Staub mit in Berührung, fliesst mit der Säure in die Flasche zurück, und diese wird dadurch gefärbt.

Vor einiger Zeit liess ich mir Salzsäure von einem Färber holen, diese hatte eine schöne weingelbe Farbe, ich benutzte sie zur Ansäuerung einer Flüssigkeit, welche Blei enthielt. Als ich Schwefelwasserstoffgas einströmen liess, entstand ein citronengelber Präcipitat; ich vermuthete, die Quantität der Ansäuerung und Verdünnung sei daran Schuld, als ich aber das Gas in die blosse Säure strömen liess, entstand sogleich ein reichlicher gelber flockiger Präcipitat: ich konnte denselben für nichts anderes halten als für Schwefelarsen, ob er gleich weit voluminösere und leichtere Flocken als jener bildete. Ich vermischte nun einen Theil dieser Salzsäure mit ihrem gleichen Gewichte Salpetersäure, verdünnte sie und wendete sie wieder zur Bleifällung an, es entstand nun nach der Quantität der Ansäuerung ein rother oder ein brauner Präcipitat, nie aber jene gelbe Fällung; auch wurde aus der Säure nichts mehr gefällt, die Verunreinigung konnte also nicht von Arsenik herrühren. — Um nun diesen Präcipitat selbst zu untersuchen, liess ich

durch ein Pfund von obiger Salzsäure so lange Schwefelwasserstoffgas streichen, als noch ein Präcipitat entstand; die Fällung war dabei so beträchtlich, dass die ganze Flüssigkeit mit Flocken angefüllt war. Nachdem ich den Präcipitat durch Filtration von der Säure getrennt, ausgesüsst und getrocknet hatte, betrug dessen Gewicht nur 6 Gran. Die abfiltrirte Säure war nur noch strohgelb gefärbt; Schwefelwasserstoffgas erzeugte in ihr keine Trübung mehr, und eine Bleilösung, mit ihr angesäuert, wurde nicht mehr gelb, sondern roth gefällt. Die Substanz hatte eine schmuzig-gelbe in's Grünliche ziehende Farbe, war geruch- und geschmacklos. Sie war in Wasser unlöslich, und wenn man sie einige Zeit mit Wasser kochte, so konnte in demselben durch salpetersaures Silber kaum eine Spur von Salzsäure entdeckt werden. Wurde die Substanz mit Salzsäure übergossen, so entwickelte sich kein Geruch nach Schwefelwasserstoff, selbst kochende Salzsäure schien nicht darauf zu wirken; eben so verhielt sie sich gegen mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnte Schwefelsäure; mit rauchender Schwefelsäure in Berührung gebracht, wurde sie geschwärzt und schweflige Säure entwickelte sich. Wurde die Substanz mit Salpetersäure übergossen, so bildeten sich bald Bläschen und es entwickelte sich salpetrige Säure; als ich die Säure etwas erwärmte, löste sie sich mit Brausen vollkommen zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit auf. Die Substanz, für sich in einer Glasröhre erhitzt, bildete erst Wasserdämpfe, hierauf fing sie an zu schmelzen und zu kochen, nachdem sie erkaltet, war sie spröde, glasartig und glich täuschend dem rothen Schwefelarsen; wurde sie noch stärker erhitzt, so sublimirte Schwefel, es entstand der eigenthümliche Geruch, der sich bei der Verbrennung aus dem Pflanzenreich abstammender Stoffe bildet; in dem untern Theil der Röhre hatte sich braungefärbter Schwefel angelegt, und nur wenig Kohle blieb zurück; letztere hinterliess bei Verbrennung im Platinlöffel eine geringe Menge gelblicher Asche. Die Substanz war demnach organischen Ursprungs, entstanden durch die Einwirkung der Salzsäure; sie ist vorzüglich durch ihr Verhalten gegen das Schwefelwasserstoffgas merkwürdig, da bis jetzt meines Wissens keine organische Substanz bekannt ist, welche aus ihrer Auflösung durch dieses Gas gefällt werden könnte; sie schliesst

sich in dieser Hinsicht den durch Schwefelwasserstoffgas aus der angesäuerten Lösung fällbaren Metallen an. In ätzendem Ammoniakliquor ist sie ziemlich leicht und vollkommen mit gelblicher Farbe auflöslich; wird das Ammoniak mit Salzsäure gesättigt, so fällt sie unverändert nieder. In kaltem Weingeist von 75% scheint sie unlöslich zu sein; wird sie aber einige Zeit mit diesem gekocht, so nimmt der Alkohol eine gelbliche Farbe an und erhält einen ganz eigenthümlichen Geruch und Geschmack nach Löffelkrautspiritus. Ich machte viele vergebliche Versuche, um diese merkwürdige Substanz in grösserer Quantität darzustellen; ich digerirte Sägespäne, Harz, Sumachblätter, Kork etc. mehrere Wochen mit Salzsäure, diese wurde nach und nach gelb gefärbt; wenn ich aber Schwefelwasserstoffgas durchleitete, so entstanden immer nur sehr geringe Niederschläge, am reichlichsten wurde er aus der mit Harz in Berührung gewesenen Salzsäure erhalten, aber stets, wenn er getrocknet, war er fast unwägbar; ich liess nun feuchtes salzsaures Gas in Sägespäne streichen; diese wurden im Anfang weiss, dann gelblich, endlich, wenn mehr Wasser hinzukam, dunkelroth; zuletzt bildete sich eine grünliche Flüssigkeit, aus der Schwefelwasserstoffgas nur wenige Flocken fällte; eben so verfuhr ich mit Harz. Diese Versuche bewiesen mir zwar, dass sich diese Substanz überall bilde, sie scheint aber vorzüglich durch einen sehr langsamen, Jahre dauernden Process durch Einwirkung der Salzsäure auf den in der Luft schwebenden Staub zu entstehen; man könnte sie deshalb mit dem empirischen Namen *Koniortin*, *κονιορτός*, belegen. Vielleicht gelingt es noch, sie in grösserer Quantität auf eine leichte Art darzustellen, um sowohl ihre anderen Verbindungen als ihre Elementarzusammensetzung kennen zu lernen.

XXXII.

Ueber die Wirkung der Salpetersäure auf den Phosphor.

Von

SCHÖNBEIN.

(*Bibl. univers. Août.* 1838.)

Man scheint allgemein anzunehmen, dass der Phosphor durch die Salpetersäure sogleich bis auf das Maximum oxydirt werde.

Die folgenden Thatsachen zeigen, dass diese Annahme nicht gegründet ist und dass das Verhalten des Phosphors zur Salpetersäure in mehr als einer Beziehung eine neue und genaue Untersuchung verdient.

1.

Man löst bei gelinder Wärme einen Theil käuflichen Phosphor in 48 Theilen eines Gemenges von Salpetersäure von 1,37 mit der Hälfte Wasser auf. Die erhaltene saure Flüssigkeit, welche ich Probesäure nennen will, giebt mit einer Auflösung von Aetzsublimat (Quecksilberchlorid) einen reichlichen Niederschlag von Calomel (Quecksilberchlorür). Entfernt man den grössten Theil der Salpetersäure und des Wassers durch schnelles Abdampfen auf einer offenen Porcellanschale, so entwickelt die Probesäure eine Menge rother Dämpfe und schäumt einige Secunden lang mit grosser Heftigkeit. Wenn man, nachdem diese Gasentwickelung vorüber, die rückständige Flüssigkeit fast farblos geworden ist und eine ruhige Oberfläche zeigt, sie noch einmal stärker erhitzt, so sieht man bald gleichzeitig, bald nach einander feste Substanzen, die eine von schmuzig-grüner, die andere von gelbrother oder bläulich-schwarzer Farbe sich ausscheiden. Zugleich entwickelt sich ein Gas, das sich entzündet und einen Geruch nach faulen Fischen verbreitet. Fährt man fort, zu erhitzen, so verschwinden diese festen Substanzen so wie die Färbung der Säure, nur einige schwarze Flocken widerstehen noch lange bei einer sehr starken Wärme. Ich glaubte bisweilen einige schwache Explosionen zu bemerken, wenigstens so lange ich noch einige Spuren des schwarzen Körpers bemerken konnte. Bisweilen nimmt die Säure auch, nachdem sie durch die Wirkung der Wärme vollkommen farblos geworden ist, eine helle Ockerfarbe an.

Eine andere bemerkenswerthe Thatsache ist, dass die erwähnten gefärbten Körper sich in erhitzter Salpetersäure leicht unter Entwicklung rother Dämpfe auflösen. Lässt man die Probesäure nicht in einer Schale, sondern in einer Retorte abdampfen, so bleibt die Flüssigkeit farblos und entwickelt nicht eher rothe Dämpfe, als bis sie auf $\frac{1}{8}$ ihres ursprünglichen Volumens gekommen ist. Ist dieser Concentrationsgrad erreicht, so beginnt die Säure sich hellgelb zu färben und ein rothes Gas zu ent-

wickeln. Lässt man sie in diesem Zustande erkalten, so wird sie wieder farblos, aber von Neuem erwärmt, nimmt sie die gelbe Farbe wieder an. Diess wiederholt sich so oft, als man den gleichen Temperaturwechsel eintreten lässt. Fährt man fort, die Füssigkeit stärker zu erhitzen, so nimmt sie eine immer dunklere Farbe an und gleicht endlich einer mit salpetriger Säure gemengten Salpetersäure bei der gewöhnlichen Temperatur, zugleich vermehrt sich fortwährend die Menge der rothen Dämpfe, welche sich daraus entbinden. Bei welcher Periode der Färbung man aber auch die Flüssigkeit mag erkalten lassen, so wird sie doch immer bei derselben Temperatur farblos. Sobald die Flüssigkeit die höchste Färbung angenommen hat und die Entwicklung der rothen Dämpfe mit der grössten Lebhaftigkeit vor sich geht, beginnt die Flüssigkeit sich schnell zu entfärben und die Dämpfe verschwinden. Entfernt man darauf die Lampe, so färbt sich die Säure schnell von Neuem, und es findet nochmals eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung statt.

Erhitzt man nun die Flüssigkeit abermals, so verschwindet ihre Farbe plötzlich und die Bildung von salpetriger Säure ist fast vollständig unterbrochen. Dieser merkwürdige Farbenwechsel in der Säure und die Unterbrechung der Dampfentwicklung fand 5—6 mal hintereinander statt. Endlich blieb die Flüssigkeit farblos und entwickelte kein Gas mehr, welcher Hitze sie auch ausgesetzt werden mochte. Es war dann keine Spur mehr der erwähnten festen Substanzen, noch die geringste Entwicklung von entzündlichem Gas, oder der charakteristische Geruch von Phosphorwasserstoffgas mehr zu bemerken. Die beschriebenen Versuche wurden mehrmals wiederholt, wobei ich fand, dass sich bei Abdampfung der Flüssigkeit in einer Retorte niemals die gefärbten festen Substanzen erzeugten, während sie sich in offenen Gefässen stets bildeten.

2.

Ich brachte allmählig Phosphor in Salpetersäure von 1,37, bis die siedende Flüssigkeit nichts mehr aufnahm. Die auf diese Weise erhaltene Säure schlägt aus einer Auflösung von Aetzsublimat noch Calomel nieder und entwickelt nicht eher rothe Dämpfe, als bis sie auf die Hälfte ihres Volumens durch Abdampfen reducirt ist. Im Allgemeinen verhält sich diese Probe-

säure wie die in §. 1. beschriebene, mit dem Unterschiede, dass die letztere weniger Phosphorwasserstoff als die erste beim Abdampfen entwickelt. Mengt man die Probesäure mit einem gleichen Gewichte Salpetersäure von 1,37, oder mit ihrem dreifachen Gewichte Wasser und lässt sie schnell abdampfen, so erhält man ganz ähnliche Resultate wie mit der Säure allein.

3.

Als ich 1 Th. Phosphor in 21 Th. Salpetersäure von 1,37 auflöste, erhielt ich ebenfalls eine Flüssigkeit, welche sich der Probesäure 1. ganz ähnlich verhielt. Welche Verhältnisse von Phosphor und Säure und welchen Concentrationsgrad der letztern ich auch anwenden mochte, immer erhielt ich Flüssigkeiten, welche die Sublimatlösung trübten und beim Abdampfen in höherem oder geringerem Grade die beschriebenen Erscheinungen zeigten.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass der Theil des Phosphors, welcher verschwindet, wenn man ihn in Salpetersäure erhitzt, nicht auf einmal auf den höchsten Grad oxydirt wird, sondern mit dem Sauerstoffe ein niedrigeres Oxyd bildet als die Phosphorsäure. Vielleicht ist diese Verbindung phosphorige Säure. Die Bildung von Calomel, salpetriger Säure und Phosphorwasserstoff ist dieser Annahme günstig. Ueberraschend aber ist, dass die phosphorige Säure so lange neben Salpetersäure sollte bestehen können, ohne sich in Phosphorsäure zu verwandeln. Die gelbe Färbung, welche in der bis zu einem gewissen Grade concentrirten Probeflüssigkeit eintritt, so oft diese erwärmt wird, und das Verschwinden derselben beim Erkalten scheinen mir anzuzeigen, dass die phosphorige Säure mit einem andern Körper chemisch in der Probesäure verbunden sein muss. Aus der Analogie lässt sich schliessen, dass dieser Körper salpetrige Säure sei. Man weiss nämlich, dass eine Verbindung von salpetriger Säure mit Salpetersäure bei verschiedenen Temperaturen verschieden gefärbt erscheint. Die Existenz einer solchen Verbindung würde es begreiflich machen, wie die phosphorige Säure mit Salpetersäure unter Umständen gemengt bleiben könne, unter welchen sie sich im ungebundenen Zustande auf ihr Maximum oxydiren müsste. Ueber die chemische Natur der festen gefärbten Substanzen, welche sich bei freiem Ab-

dampfen der Probesäure bilden, vermag ich gar nichts zu sagen, da ich sie keiner Untersuchung unterworfen habe. Der gelbrothe Körper scheint Phosphoroxyd zu sein, der bläulich-schwarze und der grüne gleichfalls Phosphorverbindungen. Alle drei lösen sich, wie schon angeführt, in erhitzter Salpetersäure mit Entwicklung rother Dämpfe auf und geben Phosphorsäure.

Eine fortgesetzte Untersuchung des Gegenstandes würde sehr zu wünschen sein. Ich würde mich derselben gern unterziehen, wenn nicht meine Zeit durch anderweitige Untersuchungen bereits in Anspruch genommen wäre.

XXXIII.

Ueber die Conservation von Medusen.

Vom

Prof. HÜNEFELD,

in Greifswald.

In dem Journal von Schweigger-Seidel von 1828 theilte ich ein Verfahren mit, die Medusen, insbesondere die *Medusa aurita* zu conserviren. Es besteht in einem mit etwas concentrirter Kochsalzauflösung versetzten stärkeren Brennspiritus oder *Spirit. rectificat.* der Officinen. Ich habe späterhin, um dieses Desiderat der geologischen Museen genügend behandelt zu haben, und da auch hier Gelegenheit dazu ist, noch verschiedene Substanzen in gedachter Beziehung geprüft. Aus den hierüber angestellten Versuchen theile ich Folgendes mit: Es wurden je zwei bis drei Quallen eingelegt in: 1) *Spirit. rectif.*, welchem so viel einer Glaubersalzauflösung zugesetzt worden war, als er ohne Salzniederschlag vertragen konnte, 2) *Spirit. rectificat.*, welchem 1/6 einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Natron zugemischt worden war, 3) *Spirit. rectif.*, welcher reichlich essigsaures Natron aufgelöst enthielt, 4) *Spirit. rectif.*, versetzt mit so viel einer concentrirten Kochsalzauflösung, dass er noch klar blieb, 5) *Spirit. rectif.*, in dem die möglichste Menge Kochsalz aufgelöst worden war, 6) Campher-Wasser, 7) Kreosot-Wasser, 8) reichlich schweflige Säure enthaltendes Wasser, 9) reichlich schweflige Säure enthaltender Weingeist, 10) Campher-Spiritus, 11) rectificirtes Terpen-

tinöl, 12) Aether, 13) Aether, versetzt mit Weingeist, 14) *Spirit. rectif.* für sich, 15) Sublimatauflösung, 16) Zinkvitriolauflösung, 17) Alaunauflösung, 18) sipirituöse Sublimatauflösung, 19) *Spirit. rectif.*, versetzt mit so viel Alaunauflösung, als er vertragen kann.

Bevor ich nun von dem Verhalten der Quallen in den genannten Flüssigkeiten berichte, will ich erst bemerken, dass die Thiere, welche aus der See geschöpft, sogleich eingesetzt werden, d. h. bei ungeschwächter organischer Kraft, sich besser conserviren lassen als die, welche man sich nach dem Hause bringen lässt; dass ferner die grösseren Quallen sich besser halten als die kleineren, dass auch die Conservabilität nach verschiedenen Jahren verschieden zu sein scheint. Am Schlusse des Aufsatzes werde ich von einigen wesentlichen Manualien beim Einlegen der Quallen sprechen. 1) Die Flüssigkeit zeigte sich nicht tauglich, weil sich allmählig spiessige Glaubersalzkrystalle ausschieden und die Substanz des Thieres verletzten; 2) die Quallen sahen in den ersten Tagen sehr gut aus, und das Rosenroth der Eierstock-Partie erhielt sich, aber weiterhin begann die thierische Masse zu zerfliessen und sich aufzulösen; 3) fast ebenso; 4) die Quallen zeigten keine merkliche Veränderung; 5) das Thier war zwar nicht eingeschrumpft, aber um die Hälfte verkleinert, wahrscheinlich durch die Entziehung des zwischen den Schleimgeweben interponirten Wassers; 6) die Quallen waren fast eben so weit zerstört, wie in dem Wasser, in dem sie gebracht worden waren; 7) auch diese Flüssigkzit zeigte sich untauglich, die Thiere zerflossen schon am dritten Tage darin; 8) das schwefligsaure Wasser hatte die Medusen gegen den 6ten Tag bis zu einigen schleimigen und häutigen Flocken und Faden aufgelöst; die Flüssigkeit zeigte sich viskös; 9) in den ersten vier Tagen sah es so aus, als wenn diese Flüssigkeit sehr geeignet wäre zur Conservation, obschon die rosige Farbe der Eierstock-Partien in ein Weiss umgeändert worden war, aber weiterhin wurden die Medusen immer kleiner und kleiner, der interponirte Schleim aufgelöst, so dass nur häutige und fadige Gewebe restirten; 10) Campherspiritus veranlasst eine allmählige Verminderung des Umfangs des Thiers durch Entwässerung, und die Meduse steigt zuletzt an die Oberfläche der Flüssigkeit; 11), 12), 13) diese Medien zeigten sich auch ungeeignet, denn das

Thier schrumpfte zusammen, zuerst wohl durch Entwässerung, d. h. Austreibung des interponirten Wassers, dann Verdickung des Schleimgewebes; 14) der *Spirit. rectif.* für sich hatte denselben Nachtheil wie 10). In den Flüssigkeiten 16), 17) u. 18) fand eine sehr baldige Verschrumpfung, Verdickung und Trübung des Thieres statt, so dass es schon am achten Tage unansehnlich und zum Theil ganz unkenntlich war. 15) und 19) scheinen nicht untaugliche Conservationsmittel zu sein, doch stehen sie dem folgenden nach. So fand ich kein Mittel zur Conservation der Medusen geeigneter als das frühere, und bin nach den verschiedenen Versuchen, die ich demselben noch gewidmet habe, zu dem Resultat gekommen, dass ein kochsalzhaltiger Weingeist von 50—65 p. C. zu dem in Rede stehenden Zweck am besten dient. Das Kochsalz angehend, beharre ich im Ganzen bei der früheren Erklärung seines Einflusses; der angegebene Grad der Verdünnung des Weingeistes mit Wasser ist der, in welchem der Weingeist mit dem Wasser sich am meisten neutral, gegen dasselbe sich am meisten indifferent zeigt *), so dass diese Flüssigkeit vorzüglich geeignet sein möchte, schleimige thierische Gebilde mit der Sicherung vor Verschrumpfung und Verdickung zu bewahren. Beim Einlegen in diese Flüssigkeit verfahre man also: Man schöpfe die Medusen aus der See mittelst eines Haarsiebes, welches zwischen einem kreisförmig gebogenen Rohr- oder Fischbeinstäbchen locker befestigt ist, so dass man das Thier bequem schöpfen und das Seewasser von demselben ablaufen lassen kann. Man lässt dann die Medusen aus dem Schöpfer langsam in jene Flüssigkeit gleiten, welche sich in einem Glase befindet, was so dicht mit nasser Blase verbunden werden kann, dass man es auf die Seite legen und umkehren kann, damit das aus dem Thiere verdrängte und demselben noch anhängende Wasser durch den Weingeist vertheilt werde. Nimmt man recht lebensvolle, am besten grössere Thiere, so erhalten sich auch die Cirrhen des Mantels, die im andern Falle leicht, wenigstens theilweise, abfallen. Gewöhnlich muss man aber doch die Conservationsflüssigkeit einmal filtriren. Die Art des Aufhängens der Thiere überlasse ich den Zoologen. Mir scheint es, es sei am besten, sehr niedrige und breite Gläser dazu zu nehmen, deren Boden etwas rund geschliffen ist.

*) Vgl. Berzelius's Chemie III, Art. Weingeist.

Anmerk. Die in meinem Glase zerflossenen Medusen entwickelten einen penetranten und höchst widerlichen Fisch-Geruch, der beim Erhitzen der Masse bis zur Erregung von Ekel, Schwindel und Kopfschmerz wirkte. Dieser Geruch haftet dem Glase so stark an, dass er auch durch kaustisches Alkali nicht sogleich zu entfernen ist. Das über Medusen abgezogene Wasser riecht sehr stark und unangenehm, wie eine Weile an der Luft gelegen habende Fischdärme; es wird von Silbernitrat, Bleiacetat nicht, aber von Quecksilberoxydulnitrat weiss getrübt. Bekanntlich sollen diese Quallen eine eigenthümliche Schärfe besitzen. Vielleicht habe ich künftiges Jahr Zeit, über die chemische Natur der Substanz der Quallen und eben diese Schärfe Ausführliches mitzutheilen. Nach den vorläufigen Prüfungen der in destillirtem Wasser zerflossenen Medusen sind alle Gebilde Schleim, verhärteter Schleim und etwas Fett, so dass das Gewebe aus letzteren beiden besteht.

XXXIV.

Literarische Nachweisungen.

Archiv der Pharmacie. Septbr. 1838.

Etwas über den Farbstoff der Damascener Rose. Von du Menil.
Ueber den wirksamen Bestandtheil der Gentiana. Von Dulk.
Ueber einige Zersetzungsproducte des Chinins durch Chlor und Ammoniak. Von R. Brandes und C. Leber. (Dalleiochin, Rusiochin, Melanochin.)
Chemische Untersuchung eines Nasenconcrements. Von Bley.

Repertorium f. d. Pharmacie, von Buchner. Bd. XV. Heft 1.

Ueber die Bereitung des Amygdalins u. die chem. Constitution der Kirschlorbeerblätter u. des Kirschwassers. Von Winkler.
Chemische Untersuchung gemalten Fensterglases. Von Wurzer.
Notizen über Quassiablätter, Anwendung des Eisenoxydhydrats zur Darstellung des Rhabarbarins etc.

Polytechn. Journal. 2. Octoberheft 1838.

Beschreibung einer Runkelrübenzucker-Fabrik in London.
Methode, das Kautschuk zu behandeln. Von Hancock (Patent).
Ueber Glasfabrication (Patent), *Schmelzen des Eisens mit Anthracit, Krüger's Methode, Getränke haltbar zu machen etc.*

Dasselbe. 1. Novemberheft.

Ueb. Alkoholgewinnung aus Weintrester ohne Feuer. V. Audouard. Heizung mit Anthracit etc.

Annalen der Physik, von Poggendorff. 1838. No. 9.

Ueber das Chlorchrom. Von H. Rose. (Das durch Auflösen von Chromoxyd in Salzsäure erhaltene lösliche grüne Chlorchrom wird durch Erhitzen unter Wasserverlust pfirsichroth, bleibt aber löslich. Erhitzt man es in Chlorgas, so behält es seine Farbe, wird aber unlöslich in Wasser. Man erhält diese unlösliche Modification sehr schön durch Glühen von Chromoxyd mit Kohle in einem Strome von Chlorgas, wobei es sich sublimirt.)
Ueber die Producte, welche bei der Verwitterung des Schwefelkieses in der Natur gebildet werden. Von Scheerer.

XXXV.

Ueber die Zusammensetzung einiger thierischen Substanzen.

Von

G. J. MULDER.

(Bullet. de Néerlande p. 104.)

Ich habe mich seit einiger Zeit mit der Untersuchung der wesentlichsten Substanzen des Thierreiches, des Faserstoffes, des Eiweissstoffes und der Gallerte beschäftigt. Seit der Bekanntmachung dieser Arbeit fuhr ich fort, diese Körper zu untersuchen. Berzelius theilte mir über die veröffentlichten Resultate einige Bemerkungen mit und ertheilte mir gute Rathschläge, für welche ich ihm meinen aufrichtigen Dank sage.

Bei Vermeidung zweier Hindernisse, welche aus der Anwesenheit der Salze, des Phosphors und des Schwefels entstanden, bin ich jetzt zu numerischen Resultaten gelangt, die zwar von den vorigen nicht gänzlich abweichen, aber doch zuverlässiger und bestimmter sind. Ich will hier einen Auszug davon geben, während ich den Leser hinsichtlich der Details auf das *Archief T. 6.* verweise.

Bei meinen vorigen Versuchen nahm ich keine Rücksicht auf den Schwefel und Phosphor, die sich als integrirende Theile in diesen Körpern befinden. Wegen der Anwesenheit dieser zwei einfachen Körper konnte die Analyse mit Kupferoxyd kein genaues Resultat geben, wie sich später ergeben wird. Andererseits blieb noch ein Problem zu lösen übrig, die sowohl beigemengten als mit der reinen thierischen Substanz verbundenen Salze eben sowohl als den freien Schwefel und Phosphor abzuscheiden und die dabei entstehenden reinen organischen Körper zu untersuchen.

I. *Menge des Schwefels in dem Faser- und Eiweissstoffe.*

Freier Schwefel findet sich in dem Eiweissstoffe der Eier und des Serums, in dem Faserstoffe, so wie in mehreren anderen thierischen Substanzen. Verbrennt man diese Stoffe mit Kupferoxyd, so bildet sich schweflige Säure, die den Kohlenstoffgehalt grösser erscheinen lässt.

Zur Bestimmung dieses Schwefels kann man zwei Wege

einschlagen. Man kann entweder den (zuvor mit Essigsäure gesättigten, nach dem Trocknen mit Wasser gekochten und von Neuem bei 120° getrockneten) Eiweissstoff mit Salpeter verbrennen, den Rückstand auflösen, ihn mit einer Säure übersättigen und durch ein Barytsalz fällen; oder man kann diese Substanzen mit Königswasser oder Salpetersäure kochen. Durch dieses Kochen wird der ganze organische Körper zersetzt und der Schwefel gesäuert, den man alsdann durch ein Barytsalz fällen kann. Diese beiden Verfahrungsarten gaben mir dieselben Resultate. Aber bei Anwendung des letzteren Verfahrens muss man das Kochen mit starker Salpetersäure so lange fortsetzen, bis man keine Spuren eines dem Anscheine nach fettigen Körpers, der auf der Oberfläche schwimmt, mehr bemerkt.

Nun fällt man aber beim Verbrennen und Säuern des Schwefels vermittelst eines Barytsalzes noch eine Menge Schwefelsäure, nämlich die, welche zu den schwefelsauren Salzen gehört, die immer mit den erwähnten Substanzen verbunden sind und die man durch kochendes Wasser nicht ganz entfernen kann.

Von diesen letzteren kann man diese Theile sehr leicht befreien. Wenn man sie mit schwacher Chlorwasserstoffsäure so lange digerirt, bis ein Barytsalz in dem Aufgusse keinen Niederschlag mehr erzeugt, hat man das ganze schwefelsaure Salz ausgezogen und es auflöslich gemacht. Dieses schwefelsaure Salz ist schwefelsaurer Kalk. Die Schwefelsäure des schwefelsauren Salzes wird vermittelst eines Barytsalzes gefällt und die Menge des freien Schwefels aufgefunden, wenn man die letztere Menge von der durch die Salpetersäure oder den Salpeter gefundenen ersteren Menge abzieht.

Man sieht leicht, dass beim Fällen der Auflösungen des Faser- und Eiweissstoffes durch Metallsalze in jedem Falle mit dem Albuminate und Fibrate ein schwefelsaures Metallsalz gefällt wird, wenn das gebildete schwefelsaure Metallsalz in Wasser unlöslich ist.

Durch in's Einzelne gehende Versuche bin ich zu folgenden Resultaten gelangt:

I. Der in dem schwefelsauren Kalke des Eiweisses der Hühnereier enthaltene Schwefel beträgt 0,08.

Der Schwefel von der Oxydation desselben Körpers beträgt:

0,42 0,49 0,52 0,43 Mittel 0,46,

woraus sich als freier Schwefel ergiebt 0,46 — 0,08 = 0,38.

II. Der in dem schwefelsauren Kalke des Eiweissstoffes von Rinds- und Schöpsenblut enthaltene Schwefel beträgt 0,06.

Der Schwefel von der Oxydation derselben Körper beträgt:

0,69 0,78 0,74 Mittel 0,74,

woraus sich als freier Schwefel ergiebt 0,74 — 0,06 = 0,68.

III. Der in dem schwefelsauren Kalke des Faserstoffes vom Rinde enthaltene Schwefel war kaum bemerkbar *).

Der Schwefel von der Oxydation desselben Körpers betrug:

0,35 0,37 Mittel 0,36.

Ich muss noch beifügen, dass die angeführten Substanzen alle durch Alkohol und kochendes Wasser gereinigt wurden. Unterlässt man das Kochen mit Wasser, so werden noch andere schwefelsaure Salze in den thierischen Stoffen zurückgehalten. Wird das Eiweiss der Eier vor dem Abdampfen durch Essigsäure gesättigt, so erhält man 0,74 Procent Schwefel vermittelst der Oxydation des Eiweissstoffes. Wahrscheinlich gehört die Hälfte dieser Menge dem Schwefelalkali an, das man durch Kochen mit Wasser entfernen kann. Das Serum giebt in jedem Falle 0,74 Procent.

II. Menge des Phosphors in dem Eiweiss- und Faserstoffe.

Diese Substanzen enthalten bekanntlich phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia. Beim Fällen von Auflösungen dieser Körper durch Metallsalze werden phosphorsaure Metallsalze durch die Fibrate und Albuminate so oft gefällt, als die phosphorsauren Salze im Wasser unlöslich sind.

Man kann diese Körper von den phosphorsauren Salzen durch lange anhaltendes Digeriren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure befreien, wodurch die phosphorsauren Erden aufgelöst werden. Zugleich wird aber auch die organische Substanz zerstört, was jedoch die Bestimmung der Menge der Phosphorsäure nach Berthier's Verfahren nicht hindert. Ich wog eine Menge Eisendraht, von dem ich zuvor die Menge des reinen Eisens bestimmt hatte, löste sie in Salpetersäure auf, brachte das Ganze in die verdünnte Salzsäure und fällte das Eisenoxyd und das phosphorsaure Eisen durch Ammoniak im Ueberschuss. Nachher sammelte ich es, wusch und verbrannte es.

*) 1,924 Faserstoff gaben 0,0012 schwefelsauren Baryt.

Andererseits enthalten die erwähnten Substanzen freien Phosphor, und in dieser Verbindung liegt die Fehlerquelle, die ich oben erwähnt habe. Der Phosphor hält beim Oxydiren in der Verbrennungsröhre eine Menge Kohlenstoff hartnäckig zurück, was bei der Analyse dieses Körpers einen Verlust verursacht. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man einen dieser Körper auf einem Platinbleche an der Luft erhitzt und 1 bis 2 Stunden weissglühend erhält. Sehr häufig geschieht es, dass nach dieser ganzen Zeit der Kohlenstoff noch nicht völlig verbrannt ist.

Um den freien Phosphor zu bestimmen, oxydirte ich die thierischen Substanzen von Neuem durch Salpetersäure. Nach Berthier's Verfahren bestimmte ich in diesem Falle die ganze Phosphorsäure, sowohl die der phosphorsauren Salze als die durch Oxydation des Phosphors sich bildende. Die Menge der ersteren von der letzteren abgezogen, giebt die Menge des freien Phosphors. Die bei diesem Versuche angewandten organischen Substanzen waren dieselben wie bei der Bestimmung des Schwefels.

I. Der Phosphor der phosphorsauren Salze des Eiweisses der Hühnereier beträgt 0,35 Procent.

Der Phosphor der Oxydation durch Salpetersäure beträgt 0,78. Woraus sich als freier Phosphor ergiebt 0,78 — 0,35 = 0,43.

II. Der Phosphor der phosphorsauren Salze des Eiweissstoffes des Serums von Rinds- und Schöpsenblute beträgt 0,37.

Der Phosphor der Oxydation durch Salpetersäure:

0,66 0,68 0,75 Mittel 0,70.

Der freie Phosphor betrug also 0,70 — 0,37 = 0,33.

III. Der Phosphor der phosphorsauren Salze des Rindsfaserstoffes beträgt 0,33.

Der Phosphor der Oxydation durch Salpetersäure:

0,62 0,71 0,65 Mittel 0,66.

Woraus sich als freier Phosphor ergiebt 0,66 — 0,33 = 0,33.

III. Elementaranalyse des Eiweiss- und Faserstoffes.

Bei meinen vorigen Analysen waren die Mengen des Stickstoffes von dem Faserstoffe in hundert Theilen:

	15,462	15,468	15,719		
des Wasserstoffes	6,828	6,837	6,952		
des Kohlenstoffes	53,395	53,366	53,255	53,476	52,98

Der Stickstoff des Eiweissstoffes der Eier war: 15,696.
Der Kohlenstoff 53,960, der Wasserstoff 7,052 6,812.
Der Stickstoff des Eiweissstoffes des Serums betrug: 15,834.
Der Kohlenstoff 54,398 53,83 54,31.
Der Wasserstoff 7,042 7,23.

Die Zusammensetzung des Eiweissstoffes der Seide betrug Stickstoff 15,456, Kohlenstoff 54,005, Wasserstoff 7,270, Sauerstoff 23,269. Ohne Zweifel kommen diese Zahlen einander nahe. Da aber die Menge des Kohlenstoffes und die Sättigungscapacität der Substanzen verschieden war, so zog ich daraus den Schluss, dass der Eiweissstoff der Eier, der Seide und des Serums dieselben Substanzen wären, dass aber der Faserstoff eine verschiedene Substanz sei.

Auf Berzelius's Rath verbrannte ich die Substanzen mit Kupferoxyd, nachdem ich sie mit kurz zuvor geglühtem Bleioxyde innig vermengt hatte, und erhielt dadurch folgende Resultate:

I. 0,388 Rindsfaserstoff, mit Alkohol und Wasser behandelt, gaben 0,003 oder 0,77 Procent Asche.

0,263, mit Bleioxyd und nachher mit Kupferoxyd gemengt und das Gemenge im luftleeren Raume bei 160° getrocknet, gaben 0,515 Kohlensäure und 0,162 Wasser.

II. 0,340 Eiweissstoff von Eiern gaben 0,014 oder 4,12 Procent Asche.

0,279 gaben auf dieselbe Weise 0,528 Kohlensäure und 0,169 Wasser.

III. 0,328 Eiweissstoff des Serums von Schöpsenblute, der wie der vorige durch Wasser und Alkohol gereinigt wurde, gaben 0,008 oder 2,5 Procent Asche. 0,740 gaben 1,432 Kohlensäure und 0,461 Wasser.

Nimmt man die grössten Mengen des bei meinen vorigen Versuchen gefundenen Stickstoffes, auf welche der Schwefel oder der Phosphor keinen Einfluss haben konnte, so wie die bei meinen oben angeführten Versuchen erhaltenen Mengen dieser beiden Körper, so erhält man folgende Zusammensetzung der erwähnten Substanzen in 100 Theilen:

	Faserstoff.	Eiweissst. d. Eier.	Eiweissst. d. Serums.
Kohlenstoff	54,56	54,48	54,84
Wasserstoff	6,90	7,01	7,09
Stickstoff	15,72	15,70	15,83

	Faserstoff.	Eiweissst. d. Eier.	Eiweissst. d. Serums.
Sauerstoff	22,13	22,00	21,23
Phosphor	0,33	0,43	0,33
Schwefel	0,36	0,38	0,68.

Es lässt sich nach diesen Angaben nicht zweifeln, dass der Faserstoff und Eiweissstoff der Eier dieselbe Zusammensetzung haben, während der Eiweissstoff des Serums durch eine grössere Menge von freiem Schwefel sich davon unterscheidet. Nach meinen vorigen Versuchen bestand der einzige Unterschied in der verschiedenen Menge des Kohlenstoffes, den ich jetzt mit Genauigkeit bestimmt zu haben glaube.

IV. *Bestimmung des Atomgewichtes.*

Die Betrachtung der gefundenen Zahlen leitet uns zuerst auf die Frage, ob der senäre Körper eine einzige Substanz oder eine Verbindung von zwei oder mehreren Körpern sei. Wir werden bald sehen, dass der Faserstoff und die zwei Arten von Eiweissstoff von dem Phosphor und Schwefel befreit und rein erhalten werden können.

Aus den angeführten Angaben lässt sich leicht schliessen, dass in dem Faserstoffe und dem Eiweissstoffe der Eier immer auf 1 Atom Schwefel 1 Atom Phosphor kommt, während bei dem Eiweissstoffe des Serums auf 1 Atom Phosphor 2 Atome Schwefel kommen.

Berechnen wir jetzt die Atome der zusammengesetzten Körper nach der kleinsten Atomzahl des Schwefels und Phosphors, so können wir die Zusammensetzung dieser drei Körper folgendermaassen darstellen:

	Faserstoff und Eiweissstoff der Eier.		
Kohlenstoff	400	30574,80	54,90
Wasserstoff	620	3868,68	6,95
Stickstoff	100	8851,80	15,89
Sauerstoff	120	12000,00	21,55
Phosphor	1	196,16	0,35
Schwefel	1	201,17	0,36
		55692,61	100,00.

	Eiweissstoff des Serums.		
Kohlenstoff	400	30574,80	54,70
Wasserstoff	620	3868,68	6,92
Stickstoff	100	8851,80	15,84
	Latus	43295,28	77,46

	Transport	43295,28	77,46
Sauerstoff	120	12000,00	21,47
Phosphor	1	196,16	0,35
Schwefel	2	402,34	0,72
		55893,78	100,00.

Diese ungeheuren Zahlen lassen sich rechtfertigen, wenn sich beweisen lässt, dass SP sich mit einem quaternären organischen Körper verbindet, welcher die Zusammensetzung $C_{400}H_{620}N_{100}O_{120}$ hat, um den Faserstoff und den Eiweissstoff der Eier zu bilden, während S_2P sich mit demselben Körper verbindet, um den Eiweissstoff des Serums zu bilden.

Bei meinen frühern Versuchen konnte ich sehr selten Fibrate und Albuminate von Metalloxyden ohne Beimengung anderer Salze, wie z. B. phosphorsaurer, schwefelsaurer Metallsalze und Chlormetalle, erhalten. Ich werde später darauf zurückkommen, wenn ich von den Albuminaten und Fibraten besonders spreche. Ich will hier blos erwähnen, dass ich zweimal ein Silbersalz vom Faserstoffe erhielt, welches bestand aus:

	I.	II.
Silberoxyd	5,43	5,45
Faserstoff	94,75	94,55.

Der Faserstoff wurde aus einer Auflösung in Essigsäure durch Ammoniak gefällt, wieder in Essigsäure aufgelöst und durch salpetersaures Silberoxyd (*Archief IV, 279*) gefällt. Wir werden später sehen, dass man nur auf diese Weise ein reines Fibrat fällt. Das aus I. abgeleitete Atomgewicht ist 25256. Diess nähert sich der Hälfte der Zahl nach der Formel.

Bei einer andern Bereitung erhielt ich auf dieselbe Weise ein Silbersalz, welches bestand aus:

Silberoxyd	3,434
Faserstoff	96,566.

Diess giebt als Atomgewicht 38235 oder $^2/_3$ der Zahl nach der Formel (*Archief IV, 313*).

Endlich bestand ein solches Silberfibrat, welches auf dieselbe Weise aus der Entzündungshaut bereitet worden war (*Archief IV, 309*), aus:

Silberoxyd	2,71
Faserstoff	97,29.

Atomgewicht des Faserstoffes 52114.

Ein Silberalbuminat kann nicht rein erhalten werden, wofern man nicht das in beträchtlicher Menge in diesem Körper enthaltene Chlornatrium und den phosphorsauren Kalk abgeschieden hat.

Ich fand die folgende Zusammensetzung des reinen Silberalbuminates, nach seiner Befreiung von diesen Salzen (*Archief V, 227*):

Silberoxyd	2,36
Eiweissstoff der Eier	97,64.

Atomgewicht des Eiweissstoffes 59361.

Diese Angaben meiner vorhergehenden Versuche stimmen so sehr überein, als es bei solchen verwickelten Untersuchungen möglich ist. Die Zahl der Formel hält die Mitte zwischen denen, welche aus den analysirten Salzen gefunden wurden.

V. *Eigenschaften und Analysen des quaternären Körpers ohne Schwefel und Phosphor.*

Behandelt man den Faserstoff, den Eiweissstoff der Eier oder des Blutes mit sehr verdünntem Aetzkali, so löst sich die Substanz ganz auf. Vermittelst der Essigsäure wird eine flockige Substanz gefällt, welche ich so lange auf einem Filter wusch, bis das auf einem Stücke Glas abgedampfte Wasser nicht die geringsten Spuren mehr zurückliess. Nach dem Trocknen haben alle drei dieselben Eigenschaften und unter andern alle die, welche Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie von den mit Schwefel und Phosphor verbundenen Substanzen mitgetheilt hat, nur dass sie nicht das Silber schwärzten, wenn man eine alkalische Auflösung mit Silberoxyd zusammenbringt. Selbst die Eigenschaften, sich violett oder blau bei längerer Berührung mit Chlorwasserstoffsäure zu färben und einen weissen Niederschlag zu geben, welcher beim Trocknen gelb wird, wenn man eine Auflösung in Essigsäure mit Kaliumeisencyanür mischt, sind dieselben. Kurz, ich wiederholte alles, was in Berzelius's Lehrbuche der Chemie über diese Substanzen gesagt ist, und ich fand immer dieselben Eigenschaften.

Beim Verbrennen dieser Substanzen in der Luft liessen sie keinen Rückstand. Die phosphorsauren, die schwefelsauren Salze, die Chlorüre blieben also in dem Alkali zurück, aus

dem sie gefällt wurden. Die Verbrennung geht ihren regelmässigen Gang, und die letzten Theile der Kohle verbrennen so geschwind wie das Uebrige. Es ist also kein Phosphor mehr vorhanden, welcher Phosphorsäure bildet. Diess ist also die abgeschiedene quaternäre Substanz. Ich analysirte sie vermittelst Kupferoxydes.

I. 0,400 Rindsfaserstoff ohne Schwefel und Phosphor gaben 0,802 Kohlensäure und 0,250 Wasser.

II. 0,245 Eiweissstoff von Eiern ohne Schwefel und Phosphor gaben 0,490 Kohlensäure und 0,153 Wasser.

0,345 gaben bei 735,0 M. und 11,75°, Stickstoff vor dem Versuche 113 Cubikcentimeter.

Bei 732,4 M. und 15°, Stickstoff nach dem Versuche 161 Cubikcentimeter.

Die Menge des in Kohlensäure umgewandelten Kohlenstoffes betrug 247 Cubikcentimeter. In 100 Theilen 100,8. Die Menge des Stickstoffes 43,6 Cubikcent. In 100 Theilen 12,6. Wir erhalten also 12,6 : 100,8 = 1 : 8. Berechnet man den Stickstoff des Faserstoffes zu $\frac{1}{8}$ des Volumens der bei der Analyse I. erhaltenen Kohlensäure, so erhält man:

	Faserstoff.	Eiweissst. d. Eier.	Atome.
Kohlenstoff	55,44	55,30	400
Wasserstoff	6,95	6,94	620
Stickstoff	16,05	16,02	100
Sauerstoff	21,56	21,74	120.

		Berechnet.
Kohlenstoff	30574,80	55,29
Wasserstoff	3868,68	7,00
Stickstoff	8851,80	16,01
Sauerstoff	12000,00	21,70
	55295,28	100,00.

Die Formel stimmt noch mit den gefundenen Zahlen überein. Später werden wir sehen, dass das Atomgewicht $\frac{1}{10}$ von 55295 ist und dass 10 Atome des organischen Körpers sich mit 1 Atom SP oder SP verbinden.

Nehmen wir jetzt die Zahlen wieder vor, welche weiter oben für die drei mit dem Schwefel und dem Phosphor verbundenen Substanzen gefunden wurden, und ziehen SP oder SP ab, so haben wir in 100 Theilen:

	Faserstoff.	Eiweissst. d. Eier.	Eiweissst. d. Serums.
Kohlenstoff	54,94	54,93	55,40
Wasserstoff	6,95	7,07	7,16
Stickstoff	15,83	15,83	16,00
Sauerstoff	22,28	22,17	21,44.

Diese Zahlen stimmen mit den unmittelbar durch die Analyse gefundenen Zahlen überein. Es scheint also, dass dieselbe organische Substanz ganz rein durch Essigsäure gefällt wird.

Um die Sättigungscapacität dieser Substanzen zu bestimmen, löste ich sie nicht in einem Alkali auf, weil man, wenn den Verbindungen mit den Metalloxyden zufolge das Atomgewicht wirklich so gross ist, unmöglich das Alkali vermittelst der Substanz gehörig sättigen kann. Ich bediente mich daher der Essigsäure, durch die ich sie auflöste. Nachher setzte ich basisch-essigsaures Bleioxyd oder salpetersaures Silberoxyd hinzu. Die Flüssigkeiten blieben klar. Durch vorsichtiges Eintröpfeln von Ammoniak fällte ich ein Salz, welches ich sammelte und mit reinem Wasser wusch.

I. 0,894 vom Bleisalz gaben 0,021 Bleioxyd.

II. 0,530 „ „ „ 0,031 Silber oder 0,033 Silberoxyd, woraus sich in 100 Theilen ergiebt:

	I.	II.		III.
Bleioxyd	2,68	2,45	Silberoxyd	2,63
Organische Substanz	97,32	97,55	Organische Subst.	97,37.

Das Atomgewicht der Substanz ist nach I. 57971, nach II. 55458, nach III. 53622.

Es ist also kein Zweifel mehr, dass das Atomgewicht gehörig bestimmt ist. Die organische Substanz, welche in allen Bestandtheilen des thierischen Körpers, so wie auch, wie wir bald sehen werden, im Pflanzenreiche vorkommt, könnte *Proteïn* von πρωτεῖος, *primarius*, genannt werden. Der Faserstoff und Eiweissstoff der Eier haben also die Formel $\bar{\text{Pr}} + \text{SP}$, der Eiweissstoff der Serums $\bar{\text{Pr}} + \text{S}_2\text{P}$.

Ich will mich nicht bei Schlüssen aufhalten, zu welchen diese Identität des Faserstoffes und des Eiweissstoffes der Eier das Nährungsvermögen des letztern, die leichte Umwandlung des Eiweissstoffes des Serums in Faserstoff, und des Faserstoffes in Eiweissstoff des Serums, die Bildung der Entzündungshaut und der Pseudomembranen, die Wirkung der anti-

phlogistischen Heilmittel Veranlassung geben. Unsre Kenntniss von einem Theile der Wissenschaft muss erst noch mehr begründet sein, ehe man etwas entfernt liegende Schlüsse machen darf. Es wird aber nicht ohne Nutzen sein, die Untersuchungen des Körpers, den ich Proteïn genannt habe, noch weiter zu verfolgen.

VI. *Pflanzeneiweissstoff.*

Die Eigenschaften des Pflanzeneiweissstoffes sind fast dieselben wie die des thierischen Eiweissstoffes; die Zusammensetzung aber ist nach Boussingault's Versuchen (*Annales de Chim. et de Phys. Jul. 1837*) etwas verschieden. Es war äusserst interessant, den reinen von allem chemisch verbundenem Schwefel und Phosphor befreiten Körper zu untersuchen.

Ich behandelte reines Weizenmehl mit kaltem destillirtem Wasser, bis das Wasser keine Stärke mehr beigemengt enthielt, und zog, um den Kleber aufzulösen, den Rückstand mit kochendem Alkohol aus. Um zurückgebliebene Spuren von noch verbundener Stärke abzuscheiden, kochte ich die unlöslichen Substanzen mit Wasser, bis diese Flüssigkeit vom Jod nicht mehr gefärbt wurde.

Der Eiweissstoff war noch durch beigemengtes Zellgewebe der Körner verunreinigt. Ich digerirte ihn daher mit sehr schwachem Aetzkali bei einer Temperatur von 30° bis 40°, filtrirte die Flüssigkeit durch Papier und fällte vermittelst Essigsäure. Der Niederschlag hatte alle Charaktere des thierischen Eiweissstoffes und Faserstoffes, wenn beiden der Schwefel und Phosphor entzogen ist. Nach dem Waschen und Trocknen gab er bei der Analyse vermittelst Bleioxyd und Kupferoxyd folgende Resultate:

0,440 gaben 0,875 Kohlensäure und 0,272 Wasser.

0,170 gaben Stickstoff bei 12° und 764 M. vor dem Versuche: 106 Cubikcent.

Stickstoff bei 13,75° und 764 M. nach dem Versuche: 128,5 Cubikcent.

Diess giebt:

Kohlenstoff	54,99
Wasserstoff	6,87
Stickstoff	15,66
Sauerstoff	22,48.

Diess sind dieselben Resultate, wie beim Eiweissstoff der Seide, der Eier, des Serums und des Faserstoffes.

Es scheint also, dass die Thiere ihre wesentlichsten näheren Bestandtheile unmittelbar aus dem Pflanzenreiche ziehen. Es ist möglich, dass der Pflanzeneiweissstoff Schwefel und Phosphor in einem andern Verhältnisse als der thierische Eiweissstoff, der Faserstoff u. s. w. enthält; aber der quaternäre organische Körper ist das Proteïn selbst.

Die pflanzenfressenden Thiere sind also, aus diesem Gesichtspuncte betrachtet, von den fleischfressenden nicht verschieden. Beide werden durch das Proteïn genährt, durch denselben organischen Körper, der eine Hauptrolle in ihrer Oekonomie spielt. Es bleibt noch zu wissen übrig, ob die Stärke und die andern Substanzen, welche als Nahrungsstoffe bekannt sind, im thierischen Körper in Proteïn umgewandelt werden können.

Das Nährungsvermögen des Brodes und der andern Nahrungsmittel, welche Proteïn enthalten, lässt sich also leicht begreifen. Sie bieten, ohne dass die Verdauung eine Veränderung dabei bewirkt, unmittelbar einen der wesentlichsten Theile des thierischen Körpers dar.

VII. Albuminate und Fibrate.

Der Faserstoff des Blutes der Thiere, der Eiweissstoff der Eier und des Serums des Blutes sind immer mit phosphorsauren und schwefelsauren Salzen so wie mit alkalischen Chlorüren verbunden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sie als solche Doppelsalze sind, d. h. chemisch mit den schwefelsauren und phosphorsauren Alkalien verbundene alkalische Fibrate und Albuminate.

Es scheint mir jedoch nach dem jetzigen Zustande der Wissenschaft unmöglich zu sein, den Werth dieser Verbindungen gehörig zu bestimmen, ob man gleich nicht läugnen kann, dass der Faserstoff und die beiden Arten Eiweissstoff sich nicht in chemischen Verhältnissen mit einem Theile der Alkalien verbinden, welche man in der Asche dieser verbrannten Substanzen findet.

Man muss jedoch zwischen den mit diesen Körpern gemengten und den mit ihnen verbundenen Substanzen unterschei-

den. Durch Kochen mit Wasser und Alkohol scheidet man aus dem Faserstoffe eine grosse Menge von Salzen ab, die darin mit dem Serum gemengt waren und die er aufgenommen hatte, indem er sich absonderte und sich zusammenzog, um einen isolirten, in diesem Serum zuvor zertheilten Körper zu bilden.

Der chemische Unterschied zwischen dem Faserstoff und dem Eiweiss des Serums vom Blute besteht, wie wir weiter oben gesehen haben, in 1 Atom Schwefel. Der Faserstoff kann sich vom Serum noch durch damit verbundene Salze unterscheiden. Bekanntlich unterscheidet sich der Eiweissstoff der Eier hinsichtlich einiger Eigenschaften von dem Serum und dem Faserstoffe. Da der letztere gleiche chemische Zusammensezzung mit dem Eiweissstoffe der Eier hat, so kann er von dem Eiweissstoffe der Eier sich nur durch Verbindungen mit alkalischen Salzen unterscheiden, während ferner das Atom Schwefel, welches man in dem Serum findet, sich mit den beigemengten oder verbundenen Salzen vereinigt, um den zwischen diesen Substanzen stattfindenden Unterschied vollständig zu machen.

Nach den mitgetheilten Versuchen findet man in den phosphorsauren Salzen dieselbe Menge Phosphor, wie man sie in dem Faserstoffe, in dem Eiweissstoffe der Eier und des Serums frei findet. Nämlich:

Phosphor in dem Eiweissstoffe der Eier und des Serums und in dem Faserstoffe:

0,33 0,33 0,43 Mittel 0,36.

Phosphor in den phosphorsauren Salzen dieser drei Substanzen:

0,37 0,33 0,35 Mittel 0,35.

Es ist also nicht mehr zweifelhaft, dass die phosphorsauren Salze mit den drei thierischen Substanzen eine chemische Verbindung eingehen. Die 0,35 Procent Phosphor stellen 0,64 Phosphorsäure dar, was 1,32 phosphorsauren Kalk geben würde, wenn man annimmt, dass $\dot{C}a_8 \dddot{\bar{P}}_3$ sich in dem Faserstoffe und Eiweissstoffe befinden. Aber die Menge der Asche dieser Substanzen entspricht dieser Zahl nicht. Vermittelst des Rindsfaserstoffes habe ich sie auf 0,77 Procent gebracht. Berzelius fand genau $^2/_3$ Procent, d. h. 0,66. Aber ausser dem

phosphorsauren Kalke wird ein wenig phosphorsaure Magnesia, Spuren von Kieselerde und Eisenoxyd gefunden. Man kann also schliessen, dass man in dem Faserstoffe nicht denselben phosphorsauren Kalk findet, wie in den Knochen, sondern vielleicht $\dot{Ca}_4 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}_3$. Der Eiweissstoff des Eies und des Serums geben nach dem Verbrennen eine grössere Menge von Asche. Nach Berzelius findet man in dem Eiweissstoffe des Serums 1,8 Procent Asche, welche aus phosphorsaurem Kalke, kohlensaurem Kalke und Spuren von Natron und Eisenoxyd besteht. Ziehen wir 1,32 $\dot{Ca}_8 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}_3$ nach der Menge der gefundenen Phosphorsäure ab, so bleibt 0,48 für den kohlensauren Kalk u.s.w. Es ist also wohl möglich, dass der Eiweissstoff des Serums denselben phosphorsauren Kalk enthält, den man in den Knochen findet. Wenn das, was Prout behauptet hat, wahr ist, dass man im Eiweisse ungefähr 0,30 Procent Kalk findet, während man darin nach unsern eigenen Versuchen 0,64 Phosphorsäure findet, so ist es möglich, dass $\dot{Ca}_4 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}_3$ oder derselbe phosphorsaure Kalk, den man wahrscheinlich in dem Faserstoffe findet, auch in dem Eiweissstoffe der Eier vorkommt *).

Die Menge Chlor, welche man in dem Faserstoffe findet, ist ganz unbedeutend. 2,690 gaben mir 0,005 Chlorsilber. Wie wir weiter oben sahen, ist die Menge der darin vorkommenden Schwefelsäure so gering, dass man sie kaum wiegen kann. Man findet also nur darin Phosphorsäure und Basen.

Die Menge der Schwefelsäure in dem durch Hitze zum Gerinnen gebrachten und durch Wasser und Alkohol ausgezogenen Eiweiss der Eier und des Serums ist zufolge unserer oben mitgetheilten Versuche sehr gering und kann aus den unlöslichen, in dem Eiweisse und dem Serum vor dem Gerinnen enthaltenen schwefelsauren Salzen abgeleitet werden. Diese schwefelsauren Salze sind wahrscheinlich beigemengt und nicht chemisch verbunden. Es sind auf jeden Fall in Wasser unlösliche schwefelsaure Salze, und es lässt sich leicht schliessen, dass es nur schwefelsaurer Kalk ist. Nach den oben angegebenen Zahlen findet man daher 0,3 Procent schwefelsauren Kalk in dem Eiweissstoffe der Eier, wenn er zum Gerinnen

*) Ich muss jedoch hinzufügen, dass Prout eine ganz andere Menge von Phosphorsäure und Chlorür in dem Eiweisse fand, als ich darin gefunden habe.

gebracht und durch Wasser und Alkohol ausgezogen wird, während man 0,4 Procent in dem Eiweissstoff des Serums findet. Diess ist aber nicht die ganze Menge der schwefelsauren Salze, welche man in dem Eiweisse und dem Serum, so wie sie sind, findet. Diese muss noch bestimmt werden.

Das Chlor ist von sehr grosser Wichtigkeit bei Betrachtung des Eiweissstoffes sowohl der Eier als des Serums. Zum Gerinnen gebracht und durch Wasser und Alkohol ausgezogen, enthalten sie nur Spuren eines Chlormetalles. Denn wenn man sie in Salpetersäure auflöst, so sieht man kaum einige Flocken von Chlorsilber sich bilden, wenn salpetersaures Silberoxyd in die Flüssigkeit gebracht wird. Wenn man aber Serum oder Eiweiss vermittelst eines Silbersalzes fällt, so erhält man einen Niederschlag von viel Chlor. Um die Menge desselbsn zu bestimmen, wusch ich den Niederschlag, trocknete und löste ihn in Salpetersäure auf. Das Silberalbuminat wird zersetzt, und es bilden sich Gase und salpetersaures Silberoxyd, während das phosphorsaure Silberoxyd sich auflöst. Das Chlorsilber bleibt zurück, ohne sich aufzulösen.

Das Resultat von drei Analysen verschiedener Salze war, dass 100 Theile eines Niederschlages, der in dem Eiweiss durch das salpetersaure Silberoxyd gebildet wird, bei 120° getrocknet, enthielten: Chlorsilber 5,59, 5,61, 5,34, Mittel 5,51. Aus fernern Analysen fand ich, dass man in 100 Theilen Eiweissstoff der Eier 1,45 Chlor findet, die 2,40 Chlornatrium darstellen.

Setzt man zu der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine neue Menge Chlorsilber, das aus dem Silberoxyde sich bildet, welches mit dem Eiweissstoffe und der Phosphorsäure verbunden war, in dem Falle, dass man das Eiweiss vermittelst einer Säure neutralisirte, ehe man das salpetersaure Silberoxyd hinzusetzte. Die auf diese Weise erhaltene Menge des Chlorsilbers war bei drei Versuchen 7,01, 7,21, 7,53, Mittel 7,25.

Reducirt man dieses Chlorür auf Silberoxyd und zieht die Menge des phosphorsauren Silberoxydes, die durch 0,64 Procent Phosphorsäure des Eiweissstoffes gefällt werden, ab, so behält man ein reines Silberalbuminat zurück, dessen Zusammensetzung man bestimmen kann. Aus der zweiten angegebenen Menge

leitete ich die Zusammensetzung und das oben angeführte Atomgewicht des Eiweissstoffes 59361 ab. Dadurch wird man eine Vorstellung von der verwickelten Beschaffenheit der Aufgabe erhalten haben. Ich werde einen dieser Versuche genauer beschreiben.

2,622 des aus Eiweiss vermittelst des salpetersauren Silberoxydes gefällten Niederschlages, gehörig gewaschen und bei 120° getrocknet, gaben nach der Oxydation des Salzes in Salpetersäure 0,147 Chlorsilber. Beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in die filtrirte Flüssigkeit erzeugte sich von Neuem Chlorür = 0,189, was 0,1529 Silberoxyd darstellt. Man hat also:

Silberoxyd	0,1529	6,18
Eiweissstoff	2,3221	93,82
	2,4750	100,00.
Chlorsilber	0,1470	
	2,6220.	

Wenn man aus dem Silberalbuminate das Atomgewicht des Eiweissstoffes, so wie es ist, ableitet, so beträgt es 22046 oder $^2/_5$ von dem, was es nach den oben mitgetheilten Versuchen sein sollte. Nun betrug aber die Menge der aus der zurückbleibenden Flüssigkeit abgeschiedenen Phosphorsäure 0,0198. Nimmt man an, dass die Phosphorsäure sich in dem Niederschlage des Eiweisses als ein halb basisches phosphorsaures Salz $\dot{A}g_3 \dddot{\bar{P}}$ befindet, so muss man vom Eiweissstoffe 0,0198 und vom Silberoxyde 0,0966 abziehen. Diess giebt:

Silberoxyd	0,0563	2,36
Eiweisstoff	2,3023	97,64
	2,3586	100,00.
Phosphors. Silberoxyd	0,1164	
	2,4750	
Chlorsilber	0,1470	
	2,6220.	

Das aus diesem Salze abgeleitete Atomgewicht beträgt also 59361. Ich wiederholte denselben Versuch und erhielt das nämliche Resultat *(Archief V, 229)*.

Aus diesem Versuche lässt sich leicht schliessen, dass der Eiweissstoff, wie er ist, sich nicht mit dem Silberoxyde verbindet, sondern dass der freie Phosphor sich abgeschieden hat,

weil die erhaltene Menge der Phosphorsäure geringer als 1,28 Procent vom Eiweissstoff ist, was sich aus der oben bestimmten Menge des Phosphors und der Phosphorsäure ergeben muss. Die Menge 0,0198 Phosphorsäure auf 2,30 Eiweissstoff giebt 0,86 Procent, oder beinahe $^2/_3$ von 1,28. Es scheint also, dass man ein phosphorhaltiges Silberoxyd aus phosphorsaurem Natron oder irgend einem andern phosphorsauren Salze gefällt hat, das man nicht in dem geronnenen Eiweissstoffe findet, welcher eine Menge Phosphorsäure = $^1/_2$ von derjenigen enthält, die man in dem phosphorsauren Kalke findet, während der freie Phosphor sich abschied und durch das Filter ging.

Ich habe die Details von der Analyse eines einzigen Silberalbuminates mitgetheilt, um eine genauere Kenntniss der metallischen Albuminate zu geben. Es lassen sich daraus folgende Schlüsse ziehen. Wenn man das Eiweiss oder das Serum des Blutes vermittelst eines Metallsalzes fällt, dessen Oxyd mit dem Chlor, der Phosphorsäure, der Schwefelsäure unlösliche Salze bilden kann, so schlägt sich mit dem reinen Albuminate Chlorür, Phosphorsäure und schwefelsaures Salz nieder. Darin liegt die Ursache der Irrthümer bei meinen früheren Veruchen, als ich noch nicht den sehr grossen Einfluss der Salze des Eiweissstoffes auf die so gebildeten Niederschläge kannte. Die Verbrennung eines solchen Präcipitats kann also keine genauen Resultate geben. Diess ist die Ursache der Veränderungen in der Zusammensetzung der erhaltenen Salze, die von den verschiedenen Arten, den Eiweissstoff der Eier, des Serums und des Faserstoffs zu fällen, und von den zu dieser Fällung angewandten Salzen herrühren.

Um darzuthun, dass 22189 nicht das wirkliche Atomgewicht sei, sondern 55692, will ich noch folgenden Versuch beifügen. Ich theilte ein inniges Gemenge von Eiweiss und Wasser (durch Papier filtrirt) in zwei Theile. 139,08 Gr. dieses Gemenges liessen nach dem Abdampfen 2,498 Eiweissstoff und Salze. Nach einer Behandlung mit kochendem Wasser blieben nach dem Trocknen 2,184 Eiweissstoff und in Wasser unlösliche Salze. 128,88 Gr. desselben Gemenges von Wasser mit Eiweiss wurden durch eine wässerige Auflösung reinen Gerbstoffes gefällt und nach dem Filtriren und Waschen mit reinem Wasser getrocknet. Das Gewicht betrug 2,270.

Nach dem ersten Versuche wurden darin 2,024 Eiweissstoff und 0,246 Gerbsäure gefunden. Diess giebt die Zahl 22163 für das Atomgewicht des Eiweissstoffes. Nun kann man aber nicht ungewiss darüber sein, dass die Kalksalze des Eiweissstoffes hier $1\frac{1}{2}$ Atom Eiweissstoff sättigen, während 1 Atom mit der Gerbsäure verbunden ist, gerade wie bei dem weiter oben angeführten Silbersalze. Die Gerbsäure wird gesetzt = $C_{18}H_{16}O_{12}$ (?).

Aber die wichtige Frage über die Zusammensetzung der metallischen Albuminate ist zufolge dieser Angaben noch nicht bestimmt. Mehrere Chemiker haben die Ueberzeugung, dass man durch ein Metallsalz eine Verbindung, nicht des Oxydes mit dem Eiweissstoffe fällt, sondern des ganzen Salzes mit dem organischen Körper.

C. G. Mitscherlich z. B. sucht zu beweisen, dass man durch das schwefelsaure Kupferoxyd aus dem Eiweiss ein Albuminat von schwefelsaurem Kupferoxyd und nicht von Kupferoxyd fällt, und Lassaigne suchte zu beweisen, dass der Aetzsublimat, und nicht das Quecksilberoxyd sich mit dem Eiweissstoffe in dem bekannten Quecksilberniederschlage verbindet, über den schon so viel abweichende Resultate bekannt gemacht worden sind.

Ich untersuchte den Eiweissstoff von diesem Gesichtspuncte aus mit vieler Aufmerksamkeit und bin zu Resultaten gelangt, die mit denen Mitscherlich's und Lassaigne's in Widerspruch stehen. Ich muss aber im voraus sagen, dass ich die Filter wie gewöhnlich, d. h. bis das Wasser rein hindurch ging, wusch.

Die Metallsalze müssen in Bezug auf den Eiweissstoff in zwei Classen eingetheilt werden, in solche, welche eine Säure enthalten, die den Eiweissstoff fällen kann, und in solche, welche eine den Eiweissstoff nicht fällende Säure enthalten. Die salpetersauren Salze und Chlorüre gehören zu der ersten Art, die schwefelsauren Salze und mehrere andere zu der zweiten.

Wenn man Eiweiss vermittelst eines schwefelsauren Salzes, z. B. des schwefelsauren Kupferoxydes, fällt, so wird ein phosphorsaures Kupferoxyd und ein Kupferalbuminat gefällt. Durch das letztere wird ein Theil der Schwefelsäure frei gemacht und etwas Eiweissstoff aufgelöst, der mit dem Ueber-

schusse von dem schwefelsauren Kupferoxyde, dem Chlornatrium und den andern Salzen des Eiweisses, wie es bald bewiesen werden wird, durchgeht. Es entsteht daher die Frage, ob man auf dem Filter eine Verbindung von Eiweissstoff mit Salpetersäure zurückbehält, wenn man z. B. vermittelst des salpetersauren Silberoxydes den Eiweissstoff fällt. Um diese Frage zu lösen, theilte ich das Eiweiss von Hühnereiern, das ich in Wasser zertheilt und durch Papier filtrirt hatte, in zwei gleiche Theile. Die beiden Hälften wurden, die eine durch etwas verdünnte Salpetersäure, die andere durch Chlorwasserstoffsäure gefällt. Die entstandenen Niederschläge wurden auf Filter gebracht und mit Wasser gewaschen, bis diese Flüssigkeit vollkommen rein war. Das Filter des durch die Salpetersäure erhaltenen Niederschlages wog 0,002, das andere 0,003*) mehr. Die letztere Frage muss also verneint werden.

Um einen reinen Niederschlag zu erhalten, muss man so lange waschen, bis das Wasser rein durchgeht. Man kann bei der Waschung der metallischen Albuminate viel Zeit ersparen, wenn man sie durch Abgiessen und Erneuerung des Wassers reinigt, ehe man sie auf ein Filter bringt. Ich brachte immer das Fällungsmittel in Ueberschuss in den Eiweissstoff, liess den Niederschlag absetzen, goss die darüber befindliche Flüssigkeit ab und ersetzte sie durch reines Wasser. Der in der neuen Menge Wasser sich absetzende Niederschlag wurde, wenn endlich das Wasser nach wiederholter Erneuerung fast ganz rein war, auf ein Filter gebracht und vermittelst einer Waschflasche gewaschen, bis das Wasser vollkommen rein war. Sehr selten werden auf diese Weise zwei Tage erfordert, um ein gehörig gewaschenes Albuminat zu erhalten

Die Niederschläge werden bei 120° bis 130° getrocknet.

1,190 eines Kupferalbuminats von Eiern, worin 93,57 Procent reiner Eiweissstoff enthalten waren, gaben 0,033 schwe-

*) Ich pflege beim Filtriren saurer Flüssigkeiten zwei Filter zu machen und das eine zusammengefaltet hinter das andere in den Trichter zu bringen. Die durch die Säure aufgelösten Salze des Filters werden also auf gleiche Weise in beiden Filtern vermindert, und das zweite Filter bleibt ein wirkliches Gegengewicht für das erstere, welches die filtrirte Substanz zurückhält.

felsauren Baryt. Diess giebt 0,49 Procent Schwefel. Nach meinen frühern Versuchen gab der Eiweissstoff allein 0,42 Procent Schwefel. Zieht man von diesen 0,49, die dem schwefelsauren Kalke angehörende Menge Schwefel 0,08 ab, so erhält man 0,41, oder fast genau die nämliche Menge Schwefel vom Eiweissstoffe allein.

1,824 eines Kupferalbuminates vom Serum des Rindsblutes, worin 96,94 Procent Eiweissstoff enthalten waren, gaben 0,099 schwefelsauren Baryt, oder 0,78 Procent. Nun findet man aber in dem Eiweissstoffe des Serums 0,74 Schwefel. Zieht man die dem schwefelsauren Kalk angehörenden 0,06 ab, so erhält man 0,72, oder die Menge Schwefel, die wir zufolge der Formel in dem reinen Eiweissstoffe des Serums angenommen hatten.

Ich wiederholte diese Versuche mehrere Male, ich will aber die Resultate hier nicht anführen, weil sie dieselben sind. Ich schloss daher, dass man in dem Kupferalbuminate kein schwefelsaures Kupferoxyd findet, sondern ein Phosphat und ein Albuminat, ferner eine kleine Menge schwefelsauren Kalk, den man in dem reinen geronnenen Eiweissstoffe in gleicher Menge findet.

Lassaigne fand, dass der in dem Eiweisse vermittelst des ätzenden Sublimates erzeugte Niederschlag aus 6,45 Sublimat und 93,55 Eiweissstoff besteht. Er bestimmte die Menge des Sublimates nach der Menge des Chlors, welche durch die Verbrennung der Eiweissverbindung mit kohlensaurem Natron, durch Auflösung in Salpetersäure und durch Fällen vermittelst des salpetersauren Silberoxydes erhalten wurde. Die nach Lassaigne's Versuchen in 100 Theilen des Albuminates enthaltene Menge Chlor beträgt 1,6711. Nach Lassaigne ist es unmöglich, das Salz so lange zu waschen, bis das Wasser rein durchgeht. Nach meinen Versuchen aber findet das Gegentheil statt. Alle Salze des Eiweissstoffes und Faserstoffes lassen sich durch Wasser völlig reinigen, so dass am Ende der Waschung das Wasser ganz rein durchgeht. Der Quecksilberniederschlag machte keine Ausnahme davon.

Ich bereitete aus dem Eiweisse ein Quecksilbersalz auf folgende Weise. Ich mengte das Eiweiss mit Wasser, filtrirte es durch Papier und fällte vermittelst ein wenig überschüssigen

Aetzsublimates. Ich wusch das Filter, bis das Wasser nicht mehr auf saures sowohl als neutrales salpetersaures Silberoxyd wirkte. Das erstere zeigt das Chlor des Sublimates, das letztere den durch das Filter gehenden, durch die Chlorwasserstoffsäure in Auflösung gehaltenen Eiweissstoff an. Man behält, nach meinen früheren Versuchen, ein phosphorsaures Quecksilberoxyd und ein Quecksilberoxydalbuminat auf dem Filter zurück.

0,482 des bei 100° getrockneten Niederschlages, mit kohlensaurem Natron verbrannt, in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und vermittelst salpetersauren Quecksilberoxydes gefällt, gaben 0,006 Chlorsilber. Diess giebt auf 100 Theile des Niederschlages 0,3 Chlor, oder noch nicht $1/5$ von der Menge, die Lassaigne fand. Der Unterschied kann einzig und allein von der Waschung des Filters herrühren.

Es entsteht jetzt die Frage, woher dieses Chlor kommt; es ist in zu geringer Menge vorhanden, als dass man annehmen könnte, der Sublimat befinde sich als solcher in der Verbindung.

0,940 eines bei 100° getrockneten Niederschlages, zwar auf dieselbe Weise, aber für sich bereitet, wurden in Salpetersäure aufgelöst, bis der ganze Eiweissstoff zersetzt war. Es blieben einige weisse Flocken, 0,010 zurück, die aus Calomel bestanden und 0,00419 Chlor oder auf 100 Theile der Eiweissverbindung 0,4 darstellten. Diess ist dasselbe Resultat, welches oben angegeben wurde.

In die filtrirte Flüssigkeit wurde salpetersaures Silberoxyd gebracht; es erzeugte sich aber kein Niederschlag, während der nachher zugesetzte Aetzsublimat ihn reichlich erzeugte. In dem Niederschlag ist also kein Chlor vorhanden, ausser in Verbindung mit dem Quecksilber und in dem Verhältniss, in welchem es Quecksilberchlorür bildet.

Es fragt sich nun aber, ob dieser Calomel von der Zersetzung des Aetzsublimates vermittelst Eiweissstoffes herrührt. Diess ist nicht sehr wahrscheinlich, weil die Menge des Chlors und des Eiweissstoffes mit einander nicht in Verhältniss steht. Die 0,3 bis 0,4 Chlor auf 100 Theile des Niederschlages können nur durch eine Substanz, welche sich im Eiweissstoffe in sehr geringer Menge befindet, aus dem ätzenden Quecksil-

bersublimate abgeschieden werden, um Calomel zurückzulassen. Ohne Zweifel ist diess der Phosphor. Lässt man ein Stück Phosphor und eine Auflösung von Aetzsublimat mit einander in Berührung kommen, so bemerkt man bald, dass sich Calomel bildet, und sogar sehr schnell bildet, wenn man gepulverten Phosphor angewendet hat.

Ich schloss aus diesen Versuchen, dass der Aetzsublimat sich nicht mit dem Eiweissstoffe verbindet, dass ferner der gebildete Calomel ein Nebenproduct ist, dass aber der Sublimat auf dieselbe Weise wie das schwefelsaure Kupferoxyd u. s. w. in Quecksilberoxyd zersetzt wird, welches sich mit dem Eiweissstoffe verbindet, um den Niederschlag zu bilden, so wie auch in Chlorwasserstoffsäure, welche mit dem Ueberschusse des Fällungsmittels und etwas durch Chlorwasserstoffsäure aufgelösten Eiweissstoff durch das Filter geht. Man behält auf dem Filter noch phosphorsaures Quecksilberoxyd, das ich bestimmt habe, zurück. Das metallische Quecksilber kann aus der salpetersauren Auflösung abgeschieden werden. Ich fand aber Schwierigkeiten, um die Menge desselben mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Ich versichere daher blos, dass man in dem Niederschlage Quecksilber leicht entdecken kann.

Aus diesen Angaben lässt sich leicht schliessen, dass das Neutralisirungsvermögen des Eiweisses bei Vergiftungen in der Zersetzung des Sublimates in Quecksilberoxydalbuminat, eine geringe Menge phosphorsaures Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorür, welche unlöslich sind, und in löslichen chlorwasserstoffsauren Eiweissstoff besteht. Dieser letztere ist nicht schädlich, und die ersteren sind es nicht wegen ihrer Unlöslichkeit. Jedoch ist eine beträchtliche Menge Eiweiss nöthig, um die giftigen Wirkungen des Sublimates zu hindern, was mit dem chemischen Versuche übereinstimmt, da viel Eiweiss erforderlich ist, um eine bestimmte Menge Sublimat zu fällen.

Diese Angaben lassen sich auf andre metallische Eiweissstoff- und Faserstoffverbindungen, die ich in diesem Auszuge mit Stillschweigen übergehe, anwenden.

VIII. Proteïnschwefelsäure.

Die concentrirte Schwefelsäure kann mehrere thierische Substanzen aufquellen, ohne sie zu zersetzen. Bringt man

jedesmal kleine Mengen trockner organischer Substanz in die in Ueberschuss angewandte Säure, so bemerkt man keine Färbung. Ich zerrieb z. B. gereinigtes, trocknes und gepulvertes Eiweiss und brachte es in sogenannte englische Schwefelsäure. Der Eiweissstoff quoll auf und wurde durchsichtig. Nach 24 Stunden wurde Wasser zugesetzt, die Substanz, welche sich sehr zusammenzog, zertheilt, auf dem Filter gewaschen, so lange mit Wasser gekocht, als es noch im Stande war, die Barytsalze zu fällen. Nachher wurde sie mit Alkohol behandelt und bei 130° getrocknet.

Sie zeigte sich in Gestalt einer blassgelben Masse, die sich schwer pulvern lässt, im Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist und nicht sauer reagirt. Aus der Luft zieht sie die Feuchtigkeit nicht mehr an als das reine Proteïn, und verbrennt ohne sich aufzublähen.

I. 1,422, durch Salpetersäure zersetzt, gaben vermittelst eines Barytsalzes 0,345 schwefelsauren Baryt, was 8,34 Procent Schwefelsäure anzeigt. II. 1,018 gaben 0,240 schwefelsauren Baryt, oder 8,10 Procent Schwefelsäure.

0,330 gaben 0,608 Kohlensäure und 0,206 Wasser.

0,581 gaben 75 Cubikcent. Stickstoff bei 25° und 766 M. oder 69,10 bei 0° und 760 M.

Dieser Körper hat also folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	50,94	40	3057,40	50,70
Wasserstoff	6,93	62	386,86	6,41
Stickstoff	15,08	10	885,20	14,68
Sauerstoff	18,74	12	1200,00	19,90
Schwefelsäure	8,34	1	501,17	8,31
			6030,63.	

Im Falle sich 1 Atom Proteïn mit 1 Atom Schwefelsäure verbindet, ist das Atomgewicht des ersteren, aus der schwefelsauren Verbindung I. abgeleitet, 5508 + 501 = 6009. Nach der Formel verbinden sich 9,063 Schwefelsäure mit 100 Theilen Proteïn. In 9,063 Schwefelsäure befinden sich 5,425 Sauerstoff, was $^3/_{12}$ von 21,70 als die Menge des Sauerstoffes im Proteïn giebt.

Mit Kalk und Wasser gemengt, entwickelt sich kein Ammoniak. Die starken Säuren zersetzen die Proteïnschwefelsäure fast wie das reine Proteïn.

Die Proteïnschwefelsäure löst sich mit Leichtigkeit in den verdünnten Alkalien auf, z. B. in dem Kali und Ammoniak. Die neutralen Auflösungen fällen die Barytsalze nicht, noch auch den Kalk, während das salpetersaure Silberoxyd, das schwefelsaure Eisenoxyd, das schwefelsaure Kupferoxyd und das essigsaure Bleioxyd dadurch gefällt werden. Die proteïnschwefelsauren Metalloxyde sind also unlöslich, die proteïnschwefelsauren alkalischen Erden in Wasser löslich. Dieser Körper ist um so interessanter, weil er uns über das Atomgewicht des Proteïns grössere Gewissheit giebt. Es scheint also zufolge der schwefelsauren Verbindung, dass 10 Atome $\bar{\bar{P}}r$ sich mit SP und SP und mit $\dot{P}b$ und $\dot{A}g$ verbinden. Es ist wahrscheinlich, dass derselbe Schluss sich auch auf das Chondrin anwenden lässt.

(Fortsetzung folgt.)

XXXVI.

Ueber das Blut der Regenwürmer.

Vom

Prof. HÜNEFELD,

in Greifswald.

Sollte ich mich auch darin irren, dass chemische Versuche mit dem Blute der für sich lebenden Würmer mit rothem Blute, der *Annulata*, noch nicht angestellt worden sind, so wird doch jedenfalls das Folgende für die physiologische Chemie ein kleiner Beitrag sein. Die Annulata werden bekanntlich eingetheilt in *Branchodela* und *Endobranchia*, und zu den letzteren gehört *Lumbricus;* sie sind wohl die einzigen Invertebraten, in denen sich wahres rothes Blut findet, während man den rothen Saft des *Planorbis corneus*, der Purpurschnecke, und den im Kopf der Fliege wohl nicht Blut nennnen kann.

Die Frage, ob das Blut der Annulaten, namentlich des *Lumbricus terrestris*, auch wahre Blutkügelchen habe oder nicht, kann man nach dem, was bisher bekannt geworden ist, noch als eine der weiteren Untersuchung bedürftige ansehen, und dieser Gegenstand war es vorzüglich, welcher mich zu den nachfolgenden Versuchen führte. Es scheint vermessen, dass, da Carus und Wagner abgeplattete Blutkörperchen im Blute des

Regenwurmes beobachtet haben (*s. Carus, Lehrb. der vergl. Zootomie II, S. 682 und J. Müller, Archiv der Physiol. 1835, p. 313*), ich sie zu leugnen wage. Ich glaubte früher auch bemerkt zu haben, dass das Regenwurmblut Blutkörperchen enthalte, aber ich finde nun, da ich den Gegenstand specieller verfolge, keine Spur davon, obgleich ich über 60 Würmer diesem Zwecke geopfert habe. In dem rothen klaren Saft erscheinen nur hin und wieder kleine spärliche Schleimgruppen aus Schleimkügelchen; die aber auch gänzlich fehlen, wenn es gelingt, das Blut ganz rein zu erhalten. Um vor Irrthum möglichst sicher zu sein, ersuchte ich meinen Freund, den Herrn Dr. Creplin hierselbst, die Beobachtung zu leiten: er gab zu, dass keine Blutkörperchen wahrzunehmen seien. Die Beobachtung geschah bei 200f. Vergrösserung mittelst eines vorzüglichen Plössl'schen Mikroskops. Es würde noch anzunehmen gestattet sein, dass die Blutkörperchen zu gewissen Jahreszeiten vorhanden seien, zu anderen nicht. Meine Beobachtungen wurden in den ersten Tagen des Septembers vorigen Jahres gemacht.

Um das Blut der Regenwürmer zu sammeln, wählt man die stärksten Thiere, wäscht sie in Regen- oder destillirtem Wasser vollkommen rein ab und streicht sie dabei einige Male durch einen feinen Lappen, damit man den schleimigen Ueberzug ganz entferne. Zieht man den so von allem Schleim befreiten Wurm durch die Finger, so fühlt man besonders deutlich und unangenehm die kleinen stachlichen Haare, deren der Wurm an der untern Seite acht Reihen besitzt; an dem noch nicht gewaschenen Wurm fühlt man dieselben nicht so leicht. Ich fand hierbei, dass der seines schleimigen Ueberzugs beraubte Wurm sehr bald stirbt. Um nun das Blut zu erhalten, schneidet man das Thier etwa einen halben Zoll unter dem Kopf ab und lehnt sogleich das blutende längere Stück des Wurms an die Wandung eines Gläschens, damit das Blut durch die Adhäsion zum Abfluss komme; was ohnediess nicht leicht geschieht, denn ein Wurm giebt höchstens einen Tropfen Blut, selten mehr. Von 60 mittelgrossen Regenwürmern erhielt ich ungefähr einen halben Fingerhut voll Blut. Das Blut hat beim Austreten aus dem Gefässe einen bläulichen Stich, der sich aber sofort verliert, durch die Einwirkung der Luft, so dass

das gesammelte Blut einem hochrothen Kirschensaft ähnlich sieht. Es gerinnt nicht an der Luft, und nur selten sah ich, dass das dem Wurm noch anhängende Blut sich zu einem gallertigen Faden ausziehen liess. Betrachtet man das eben ausfliessende Blut bei 2 – 300facher Vergrösserung, so erscheint es vollkommen klar, wie man es auch schon ohne Mikroskop auf die Weise gewahrt, dass man das mit dem Blute benetzte Glastäfelchen schräg gegen das Licht hält: bei dem gewöhnlichen Blute bilden dann die Kügelchen ein deutliches Flimmern während des Hinabfliessens. Es trocknet auch das Regenwurmblut zu einer durchsichtigen rissigen Masse ein, welche sich im destillirten Wasser vollkommen klar wieder auflöst. Dass man von spärlichen Kügelchen im Regenwurmblut spricht *), rührt wahrscheinlich davon her, dass man es nicht rein vom Darm-Schleim betrachtete und so Schleimbläschen für Blutkügelchen nahm. Die Kügelchenlosigkeit war also ein wesentlicher Unterschied dieses Bluts von dem der Vertebraten. Hierauf untersuchte ich zunächst, als das Wichtigste der Frage, ob das Blut Eisen enthalte oder nicht. Nachdem ich bemerkt hatte, dass das mit etwas Wasser verdünnte und dann filtrirte Blut kein von der Erde aus eingemengtes Eisensalz zu erkennen gab, liess ich durch eine Portion Chlorgas streichen, welches ähnlich wie auf gewöhnliches Blut wirkte; die darauf filtrirte und etwas evaporirte farblose Flüssigkeit zeigte, mit Kaliumeisencyanür versetzt, deutlich den Eisengehalt. Die andere Portion des Blutes wurde eingeäschert. Es blieb eine schwach röthliche Asche, welche, in Salzsäure aufgelöst, mit Wasser verdünnt und dann mit Kaliumeisencyanür versetzt, ebenfalls das Eisen zu erkennen gab.

Das Blut reagirt schwach alkalisch; um diess deutlich genug wahrzunehmen, muss man sich ein sehr empfindliches Rothlackmuspapier bereiten: man übergiesst Kochsalz mit verdünnter Schwefelsäure, erhitzt das Gemenge und bringt blaues Lackmuspapier in den Dunst, bis die schwache Röthung des Papiers beim Benetzen nicht verschwindet. Ich erlaube mir, das so geröthete Lackmuspapier als das empfindlichste Alkali-Reagens zu empfehlen. Erhitzt man das Regenwurmblut bis

*) Vergl. u. a. J. Müller's Physiologie.

zum Sieden, so trübt es sich, coagulirt schwach, und entfärbt sich hierbei bis zum Schmuzigweiss, wird aber weiterhin wieder klar, oder es bleibt doch nur eine sehr geringe Trübung. Hierdurch ist dieses Blut auch wesentlich verschieden von dem Vertebratenblut. Zu den Säuren verhält es sich wie gewöhnliches Blut. Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure coaguliren es, und zwar unter beträchtlicher Entfärbung; Essig- und Phosphorsäure bringen es nicht zum Gerinnen. Aetzammoniakflüssigkeit färbt das besagte Blut bald bräunlich-gelb, endlich schmuzig-gelbweiss. Weingeist coagulirt es. Zu den übrigen chemischen Reagentien, namentlich zu den Metallsalzen, verhält es sich im Allgemeinen wie gewöhnliches Blut. Ob auch Faserstoff in dem Blut des Wurms ist, kann ich nicht mit Gewissheit sagen; ich will nur bemerken, dass es nach den darüber angestellten Versuchen wahrscheinlich ist. Jedenfalls ist es hier auch erlaubt, den rothen Ernährungssaft des Regenwurms Blut zu nennen.

Wie und woraus sich das rothe Blut in den Annulaten bildet, und warum es nur in diesen Invertebraten vorkommt, ist man sehr geneigt zu fragen: die Wissenschaft wird schwerlich je eine genügende Antwort darauf geben können, obschon sie es unablässig verfolgen muss, zu untersuchen, wie weit ihre Kräfte reichen. Dürfen wir auch sagen, dass sich für die Blutbildung die Gemengtheile auch in der mit Vegetation bedeckten Erde finden, so fragen wir weiter, wie die Pflanze ihre Stoffe bildet, und diese Frage ist eine der wichtigsten, oder vielmehr die erste der physiologischen Chemie.

XXXVII.

Bemerkungen in Bezug auf Tranchina's und Gannal's Mittel, die Leichen vor Fäulniss zu sichern.

Vom

Prof. HÜNEFELD, in Greifswald.

Das Mittel Tranchina's in Palermo, Leichname vor Verwesung zu schützen, welches längere Zeit geheim gehalten worden war, besteht bekanntlich darin, dass die Adern des Leichnams durch eine Oeffnung in der linken Carotis mit einer Mischung aus einem Pfunde arseniger Säure, anderthalb Unzen

Mennige oder Zinnober und 24 Pfunden Weingeist oder Wasser ausgespritzt werden. Es ist diese Anwendungsweise der arsenigen Säure allerdings neu; aber nicht die Nachweisung der fäulnisswidrigen Kraft des besagten Mittels überhaupt. Diese ist vorzüglich von verschiedenen Deutschen, namentlich von Gmelin, Plenk, Metzger und Jäger; Ettmüller, Welper, Bachmann, Kelch, Pfaff, Kastner, Helwag untersucht und in gerichtlich-polizeilicher Beziehung besprochen worden. Jene sprachen die Ansicht aus, dass die Leichname der mit Arsenik Vergifteten schnell und stark faulten; diese meinten das Gegentheil. Es schien mir wichtig genug, in Bezug auf chemisch-legale Aussprüche, die Sache der Entscheidung näher zu bringen, und ich stellte in den Jahren 1820—22 eine grosse Reihe von Versuchen an Thieren an, deren Resultate in meiner Inauguraldissertation: *de vera chemiae organicae notione ejusque in medicina usu, additis de vi arsenici in corpora organica mortua experimentis, Vratislaviae* niedergelegt, späterhin von Fechner in das Repertorium zu Thénard's Chemie auszugsweise aufgenommen wurden. Diese Versuche suchten allen möglichen Bedingungen in Bezug auf die Wirkung verschiedener Dosen des Gifts, die Verschiedenheit des Bodens, die verschiedene Beschaffenheit der Leichen zu entsprechen. Sie ergaben die zwar durch verschiedene äussere Umstände bedingte, jedoch sonst entschiedene fäulnisswidrige Kraft der arsenigen Säure. Um nicht schon Publicirtes zu wiederholen, verweise ich auf jenen Ort. Was ich hier erörtern will, ist Folgendes: 1) Es sind nach meinen Versuchen, denen ich, damit sie einen bestimmten Werth behaupten könnten, eine geraume Zeit gewidmet hatte, noch verschiedene Meinungen über den besagten Gegenstand laut geworden, ohne sich vorher erst die Kenntniss meiner Versuche veschafft zu haben. Es bezieht sich diess auf Seemann, *nonnulla de arsenici effectu in organismum animalem per experimenta in canibus instituta illustrata, praecipue de mutationibus in cadavere arsenico venenatorum, Berol. 1829*, s. auch dessen und Karls's *Toxik. 2. B., p. 541.* und die Erörterung, welche über Tranchina's Methode der Leichen-Conservirung an verschiedenen Stellen gemacht worden sind. Es mag scheinen, als

sei das Bemerkte die Sprache der Eitelkeit; die ist es aber nicht, sondern die Ansicht der Nothwendigkeit, dass auch die folgenden Generationen stets eingedenk seien, dass die wissenschaftlichen Productionen ohne die gehörige Belesenheit nicht bestehen können. In mehreren Richtungen der gegenwärtigen empirischen, besonders naturwissenschaftlichen und medicinischen Forschungen trifft man leider nicht selten, und selbst oft bei mächtig wirkenden Autoritäten, gänzliche Nichtbeachtung des bereits Geschehenen oder verdienstlich Vorbereiteten an, und ein übereiltes und eitles Ringen nach imposantem Ruhm tritt oft mehr als sonst den wahren Fortschritten entgegen. Aus diesem Jagen nach eitler Ehre und Anerkennung kann jene Weisheit und Biederkeit nicht hervorgehen, die den ergrauten Gelehrten der heranstrebenden wissenschaftlichen Jugend zum sichern Führer macht und machen soll. 2) Gannal hat sehr Recht, wenn er sagt, dass es eine nothwendige Rücksicht bei der Erhaltung der Leichen sei, dass auch alle Substanzen verworfen werden müssen, welche zwar im Uebrigen die Bedingungen erfüllen, aber entweder sehr giftig und darum bedenklich sind oder die Austrocknung der thierischen zu sehr befördern: weil diess von der arsenigen Säure und dem Sublimat gilt, so verwirft er auch diese Substanzen. Gannal hat die conservirende Kraft der arsenigen Säure in der Wiederholung der Tranchina'schen Methode bestätigt gefunden; ganz besonders wichtig ist mir seine Angabe, dass aus den mit arseniger Säure behandelten Leichen nicht undeutlich Arsenikwasserstoffgas sich entwickle. Ich habe diess bei meinen obengedachten Versuchen auch gefunden, und auch hiervon in meiner Dissertation gesprochen. Es ist die Bildung von Arsenikwasserstoffgas auch gewiss der Grund gewesen, dass die berühmten Analytiker Klaproth und Val. Rose in den ausgegrabenen mumienartig vertrockneten Leichen von Personen, die höchst wahrscheinlich, man darf wohl sagen gewiss durch Arsenik vergiftet worden waren, keine Spur Arsenik finden konnten; ich fand es, aller Sorgfalt ungeachtet, in Leichen von Thieren auch nicht, die durch geringere Dosen Arsenik getödtet und in trocknes Erdreich, eingesargt, vergraben worden waren. Diese Thierleichen waren mehr oder weniger mumienartig verhärtet

und liessen, zuweilen aus der Erde gescharrt, deutlich den Geruch nach Arsenikwasserstoffgas wahrnehmen.

Orfila und Lesueur reden von einem Geruch nach Arsenikwasserstoffgas nicht, welcher sich aus mit arseniger Säure behandelten und dann vergrabenen thierischen Substanzen entwickele. Sie sagen Bd. II, p. 285 ihres *Traité des exhumations etc.* ...„*qu'il n'est pas douteux que l'acide arsénieux ne se transforme à la longue, et à mesure qu'il se produit de l'ammoniaque en arsénite d'ammoniaque, beaucoup plus soluble que l'acide arsénieux; en sorte qu'il pourrait se faire qu'au bout de quelques années on ne pût parvenir à démontrer la présence de l'acide arsénieux là où il aurait été facile de la constater quelques mois après l'inhumation, parce que cet acide, auparavant solide et granuleux, une fois transformé en arsénite d'ammoniaque, serait devenu soluble, et aurait filtré dans la terre à travers les parois de la bière, ou se serait écoulé par les trous que présente souvent la face intérieure de cette boîte, lorsque la putréfaction a fait de grands progrès.*" — Die Bildung von arsenigsaurem Ammoniak und Wegspülung desselben ist allerdings leicht möglich und kann mit demselben Grunde in Betracht kommen.

Hermbstädt theilt folgenden wichtigen Fall mit (siehe *Orfila's Toxicol.*), den der Dr. Wormbs in Wittstock beobachtete: „Zwei erwachsene Kinder hatten ihre eigenen Eltern durch starke Dosen von weissem Arsenik vergiftet, ohne dass solches geahnet worden. Die Leichen waren schon lange begraben, als beide Geschwister sich veruneinigten, und nun sich selbst zu der begangenen That bekannten. Die Leichen wurden ausgegraben, und man fand in dem Magen und den Gedärmen kein Arsenik mehr vorhanden; dagegen verbreitete sich bei der Eröffnung der Bauchhöhle sogleich ein knoblauchartig riechendes Gas, in welchem das Dasein von Arsenikwasserstoffgas nicht zu verkennen war. Folglich war der weisse Arsenik durch Desoxydation nach und nach in metallisches Arsenik im Körper umgewandelt, und nun durch seine Wechselwirkung mit der vorhandenen Feuchtigkeit in Arsenikwasserstoffgas übergeführt worden" u. s. w.

Schon Stromeyer sagte: „Wahrscheinlich bildet sich dieses Gas auch da, wo thierische Stoffe in Berührung mit Ar-

senikoxyd faulen, z. B. in Leichen mit Arsenik vergifteter Menschen und Thiere." An einem andern Ort habe ich bemerkt, dass etwas dunkle, feuchte Zimmer, wenn sie mit Scheele'schem Grün gefärbt worden sind, die Verunreinigung der Luft mit minimis von Arsenikwasserstoffgas wohl veranlassen dürften, besonders wenn der der Farbe hinzugesetzte Leim den trocknen Zustand in der Wand nicht gewinnen kann. Ich habe einmal auf kurze Zeit ein solches Zimmer bewohnt, in dem stets ein nicht nur dumpfiger, sondern auch ein, obschon nur schwacher alliöser Geruch war, der sich nicht anders als durch die Annahme einer möglichen Entwickelung von Spuren von Arsenikwasserstoffgas erklären liess. An demselben Ort habe ich auch auf die Gefahr des Gebrauchs der arsenige Säure enthaltenden Becoeur'schen Salbe aufmerksam gemacht, mit welcher auf den meisten zoologischen Museen die Thierbälge vor der Ausstopfung u. s. w. eingestrichen werden: der alliöse Geruch, und dieser kann doch wohl nur von Arsenikwasserstoffgas herrühren, ist wenigstens dann ganz deutlich, wenn die ausgestopften Thierbälge sich im Trockenofen befinden und eine vorübergehende schwache Fäulniss eintritt. Diese Schädlichkeit deutet sich auch in den krankhaften Zuständen an, an welchen die Taxidermisten häufig dennoch leiden, wenn sie sich auch vor dem Verstäuben des Arseniks vollkommen gesichert haben. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Arsenikwasserstoffgas auf die angedeutete Weise erhellt auch aus dem chemischen Processe, den Marsh zur Entdeckung des Arseniks in forensisch-chemischen Fällen angegeben hat; so wie sich hier *statu nascente* das Wasserstoffgas mit dem Arsenik verbindet, so ist es auch wohl bei der Fäulniss, bei der diese Bildung aber jedenfalls die Umstände fordert, unter welchen sich auch freies Wasserstoffgas entwickelt. Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, und ich meine aus dem eben angedeuteten Grunde, aus arseniger Säure, gemengt mit thierischen, mehr und weniger faulig gewordenen Substanzen, in Gasentwickelungs- und ähnlichen Gefässen Arsenikwasserstoffgas zu bilden. Ich habe namentlich in diesen letzten Wochen die früheren Versuche vergebens fortgesetzt: Eine Gasentwickelungsflasche wurde mit etwas faul gewordenem Schweineblut, welchem arsenige Säure als feines Pulver zugesetzt worden war, halb angefüllt, über

das Entwickelungsrohr eine mit Wasser gefüllte Glocke gestürzt und der Apparat an einen sonnigen Ort gestellt. Nach einigen Tagen entwickelten sich Luftblasen, die immer mehr zunahmen. Als ich die Flasche öffnete und hineinroch, fand ich, dass der eigentliche faulige Geruch verschwunden und dafür ein eigenthümlicher, multriger und entschieden etwas alliöser Geruch entstanden war. Ich brachte den Apparat wieder in die vorige Ordnung und bewirkte durch eine Erwärmung der Flasche bis 35° eine reichlichere Gasentwickelung. Nach vierzehn Tagen nahm ich die Glocke weg, liess Chlorgas eintreten und stellte eine Untersuchung auf Arsenik an: ich konnte aber keine Spur davon finden. Die Luft der wiederum geöffneten Flasche roch nun nicht mehr alliös.

So unbestimmt dieser Gegenstand auch noch bleiben mag, so ist es doch ganz entschieden, dass sich aus den Trockenöfen, in welchen die mit der Becoeur'schen Salbe (arsenige Säure, Seife, Pottasche, Campher) ausgestrichenen und ausgestopften feuchten Thierbälge behandelt werden, eine unverkennbar knoblauchartig riechende Luft entwickelt, was ein jeder Conservator der zoologischen Museen, der diese Salbe gebraucht, zugeben wird.

Die furchtbare Giftigkeit des Arsenikwasserstoffgases, welche wiederum durch den Tod des Dr. Bullocke bewiesen wird, das Verhalten des Alkargens und Alkarsins zum Organismus scheinen mir zu den wichtigsten Gegenständen der Pharmakalogie und Toxikologie, und namentlich zu den Beweismitteln zu gehören, dass die chemischen Ansichten von der Wirkungsweise der äusseren Potenzen auf den Organismus noch sehr der Berichtigung und Erweiterung bedürfen.

XXXVIII.

Ueber die Zusammensetzung einiger Harze.

Von

HESS.

(Bullet. scient. de Petersb. T. IV. No. 21.)

Vom Betulin.

Diese Substanz ist, wie man weiss, in der Rinde der Birken entdeckt worden. Vor einiger Zeit hat Hr. Hünefeld eine Methode zu ihrer Darstellung angegeben *); um es jedoch rein zu erhalten, muss man auf folgende Weise verfahren. Die äussere Rinde der Birken wird gut getrocknet und in kleine Stücke zerschnitten. Man erschöpft sie sodann mit kochendem Wasser, trocknet sie und zieht sodann das Betulin durch kochenden Alkohol aus. Durch Erkalten sondert sich dasselbe aus der filtrirten Flüssigkeit aus, woauf man es auf einem Filter sammelt, auspresst und vollkommen trocknet. — Es bildet sodann eine weisse pulverförmige Masse; man löst diese in Aether und krystallisirt sie mehrmals damit um. Das Betulin bildet keine regelmässigen Krystalle, aber warzenförmige Massen; unter dem Mikroskop erscheint es als eine vollkommen homogene gummiartige Substanz. Sein Schmelzpunct liegt nahe bei 200° C. Geschmolzen erscheint es als eine vollkommen farblose klare Flüssigkeit und stösst den eigenthümlichen Geruch der erhitzten Birkenrinde aus. Das Betulin kann sublimirt werden, jedoch muss diess in einem Luftstrome geschehen, damit es nicht durch den zu anhaltenden Einfluss der Hitze theilweis zersetzt werde.

Das sublimirte Betulin wurde wiederum in Aether gelöst und sodann geschmolzen, um es von einer Spur von Feuchtigkeit zu befreien. Uebrigens ist es, auch im pulverförmigen Zustande, nur wenig hygroskopisch. Seine Analyse gab bei 0,254 Gr. Substanz:

Kohlensäure	0,75	=	Kohle	0,207381
Wasser	0,251	=	Wasserstoff	0,02788.

Um den Wassergehalt besser bestimmen zu können, wurde die Analyse mit einer grösseren Quantität Betulin wiederholt,

*) Dies. Journ. Bd. VII, S. 54.

und zwar mit solchem, welches nur durch öfteres Umkrystallisiren in Aether gereinigt worden war.

0,586 Substanz gaben:

Kohlensäure	1,723	=	0,47642	Kohle
Wasser	0,580	=	0,064445	Wasserstoff.

Diese Analysen gaben:

		1.	2.	Atome.	Berechn.
Kohlenstoff	=	81,64	81,30	40	81,11
Wasserstoff	=	10,97	10,99	66	10,92
Sauerstoff	=	7,39	7,71	3	7,97
		100,00	100,00		100,00.

Das Atomgewicht des Betulins würde demnach 3769,223 sein. Es verbindet sich weder mit Alkalien, noch mit Säuren es spielt die Rolle der Halbharze (*sous-résines*). Es ist daher nöthig, es mit diesen Substanzen zu vergleichen. Das Elemiharz gehört zu dieser Classe. Nach der Arbeit des Hrn. H. Rose nahm man für seine Zusammensetzung die Formel

$$C_{20}H_{32}O_1$$

an. Wenn man die Atome, welche Hr. Rose annimmt, verdoppelt, so hat man:

$$C_{40}H_{64}O_2.$$

Das Betulin:

$$C_{40}H_{66}O_3.$$

Man kann diese Formeln nur durch die Annahme vereinigen, das Betulin sei:

$$C_{40}H_{64}O_2 + H_2O.$$

Wie aber soll man annehmen, dass eine Substanz, welche sich weder mit den Säuren noch Alkalien verbindet, ein Atom Wasser zurückhalte bei einer Temperatur, welche nöthig ist, sie zu sublimiren? Ohne zu behaupten, es sei diess unmöglich, wird man doch wenigstens zugeben, dass es wenig wahrscheinlich ist. Der heutige Zustand der Wissenschaft fordert, dass die wichtige Frage, ob diese oder jene Formel die rationelle sei oder nicht, einer gewissenhaften Untersuchung unterworfen werden muss. — Diess veranlasste mich, die Resultate des Hrn. H. Rose, welche er in Beziehung auf das Elemiharz erhalten hatte, zu wiederholen *):

Kohlenstoff	83,25	82,85	82,29
Wasserstoff	11,34	11,24	11,11
Sauerstoff	5,41	5,91	6,60
	100,00	100,00	100,00.

*) Poggend. Ann. XXXIII, 51.

Die Formel stimmt vollkommen mit den beiden ersten Analysen überein; die dritte indessen giebt weniger Wasserstoff; sie giebt aber auch weniger Kohlenstoff. Wir sehen in der That die Zahlen für den Wasserstoff und den Kohlenstoff sich gleichzeitig vermindern. Ich betrachte diess als ein sicheres Zeichen einer unvollständigen Verbrennung, und diess bestimmte mich, die Analyse zu wiederholen.

Die Reinigung des zur Analyse angewandten Harzes und seiner Eigenschaften sind von H. Rose so gut studirt, dass es unnütz wäre, darauf zurückzukommen.

Angewandte Substanz:	0,456
Kohlensäure	1,396
Wasser	0,471.

Diess giebt:

Kohlenstoff	84,64
Wasserstoff	11,47
Sauerstoff	4,89
	100,00.

Dieses Resultat bestätigt meine Zweifel über die vorerwähnten Resultate, aber ich kann es nicht als vollkommen genau betrachten, da die Harze im Allgemeinen sehr schwer verbrennlich sind.

Sehr schöne Krystalle, aus einer besonders dargestellten Portion erhalten und durch wiederholte Krystallisation gereinigt, wurden mit der grössten Sorgfalt analysirt.

I. 0,309 Substanz:

Kohlensäure	0,954
Wasser	0,322.

II. 0,3755 Substanz:

Kohlensäure	1,149
Wasser	0,388.

Diess giebt:

	1.	2.	At.	Rechnung.
Kohlenstoff	85,36	85,06	40	85,66
Wasserstoff	11,51	11,54	66	11,53
Sauerstoff	3,13	3,40	1	2,81
	100,00	100,00		100,00.

Wir finden hier wieder 66 Atome Wasserstoff im Radical, und es genügt, die nach der Formel $C_{40}H_{64}O_{1}$ berechneten Zahlen aufzuführen:

Kohlenstoff	85,96
Wasserstoff	11,22
Sauerstoff	2,82
	100,00,

um zu beweisen, dass es die Zahl 66, und nicht 64 ist, welche die Quantität Wasserstoff in diesem Harze angiebt. Man sieht daraus, von welcher Wichtigkeit die genaue Bestimmung des Wasserstoffes ist.

Vor einiger Zeit hat Hr. Laurent für die Zusammensetzung des Animeharzes diese Zahlen gefunden *):

Kohlenstoff	84,6
Wasserstoff	11,5
Sauerstoff	3,9
	100,0.

Die Interpretation des Hrn. Laurent ist folgende:

„Die Formel kann auf folgende Weise ausgedrückt werden,

$$C_{40}H_{64} + H_2O,$$

„d. h. durch ein Hydrat des Radicals, dessen Verbindungen „sich im Elemi- und Euphorbiumharze u. a. m. finden."

Es ist einleuchtend, dass Hr. Laurent die Existenz einer Formel voraussetzte, welche wir als ungenau befunden haben; und es ist kein Grund vorhanden, die Gegenwart des Wassers in den Halbharzen anzunehmen.

Es sind auch nicht allein die physikalischen Eigenschaften, sondern zugleich die chemische Zusammensetzung, welche uns bewegt anzunehmen, dass die Harze des Elemi und Anime dasselbe krystallisirbare Halbharz enthalten. — Es ist fast gewiss, dass das durch Hrn. Bonastre in der Wurzel des *Arbol à brea* entdeckte Harz, dessen Analyse wir Hrn. Dumas verdanken **), ebenfalls identisch mit der Substanz ist, welche uns beschäftigt.

	Rechnung.	Dumas.
C_{40}	85,66	85,3
H_{66}	11,33	11,7
O	3,00	3,0
	100,00	100,0.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass diese Substanz sich in sehr vielen unlöslichen Harzen wiederfindet und die Basis

*) *Ann. de Chim. et de Phys. LXVI, p. 315.*

**) *Journ. de Chim. méd. Sec. Ser. I, 309.* (D. Red.)

derselben bildet. Es scheint passend, sie durch einen besonderen Namen zu unterscheiden.

Hr. H. Rose hat für die Zusammensetzung einiger Resinate die Formel $\dot{R} + (C_{40}H_{64}O_4)$ aufgestellt. Man fragte sich, ob diess nicht Quadriresinate wären. Hr. H. Trommsdorff *) hat gefunden, dass das Resinat, welches die Silvinsäure bildet, $\dot{R} + (C_{40}H_{60}O_4)$ ist; Hr. Liebig hat diese Analyse bestätigt.

Berzelius verglich diese Zusammensetzung mit der des chlorwasserstoffsauren Terpentinöls, nahm an, es sei ein Biresinat und reducirte das Atom der Silvinsäure auf $C_{20}H_{30}O_2$ **). Die Analysen der Halbharze indessen, welche ich so eben mitgetheilt habe, geben uns 40 Atome Kohlenstoff auf 1 und 3 Atome Sauerstoff, ohne dass es möglich wäre, diese Zahl zu theilen, wenn man nicht zu höchst unwahrscheinlichen Annahmen seine Zuflucht nehmen will. Es scheint mir indessen sicher, dass das Atom der sauren Harze das ist, welches die directen Versuche angeben. Das heisst, sie enthalten eben so, wie die Halbharze, 40 Atome Kohlenstoff. Hr. Mulder ***) hat für die Zusammensetzung des Antiarharzes die Formel $C_{16}H_{24}O$ angegeben. Es ist klar, dass das Atomenverhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasser = 40:60 ist. Man würde $C_{40}H_{60}O_{2\frac{1}{2}}$ haben. Hr. Mulder, welcher dieses Harz von saurer Beschaffenheit fand, bemerkte, dass dasselbe, mit Bleioxyd verbunden, dreimal so viel Sauerstoff enthielt als das Bleioxyd. Hr. Mulder hat drei Analysen angestellt; indessen giebt die erste allein die Menge des gebildeten Wassers und der Kohlensäure; bei der zweiten ging die Kohlensäure verloren, und bei der dritten wurde nur diese, nicht das Wasser erhalten. Ich schliesse daraus, dass das Resultat dieser Analysen nicht ganz frei von allem Einwurf sein möchte. Wir dürfen hoffen, dass diese scheinbare Anomalie unter den Händen dieses geschickten Chemikers verschwinden werde.

Was die sauren Harze betrifft, so verdanke ich der Gefälligkeit unseres Collegen, des Hrn. Fritsche, eine Probe des Copaïvaharzes und der Silvinsäure. Beide glaubt er von Hrn. Schweitzer empfangen zu haben.

*) Ann. der Pharm. XIII, 169. 174. (Die Red.)

**) Jahresbericht XVI, 256.

***) Dies. Journ. Bd. XV, 419.

Das krystallisirte Capaïvaharz gab mir:

0,4345 Substanz:

Kohlensäure	1,243
Wasser	0,3915.

Diess giebt, mit der Analyse des Hrn. H. Rose verglichen:

		Rose.	At.	Rechnung.
Kohlenstoff	79,12	79,26	40	79,53
Wasserstoff	10,01	10,15	62	10,06
Sauerstoff	10,87	10,59	4	10,41
	100,00	100,00		100,00.

Folgende Tabelle zeigt, dass diese Analysen nicht anders interpretirt werden können:

C_{40}	79,27	C_{40}	79,53	C_{40}	79,81
H_{64}	10,53	H_{62}	10,06	H_{60}	9,77
O_4	10,39	O_4	10,41	O_4	10,42.
	100,00		100,00		100,00.

Dieses Resultat läset die angenommene Isomerie zwischen der Silvinsäure und der des Copaïva verschwinden. Was das krystallisirbare Harz betrifft, welches ich unter dem Namen der Silvinsäure erhalten hatte, so gab seine Analyse:

0,22 Substanz:

Kohlensäure	0,574
Wasser	0,175.

Diess giebt:

		At.	Rechnung.
Kohlenstoff	72,14	40	72,24
Wasserstoff	8,74	60	8,84
Sauerstoff	19,12	8	19,92
	100,00		100,00.

Da ich glaube, dass das Resultat dieser Analyse vollkommen sicher sei, so scheint es mir gewiss, dass ein Harz existirt mit demselben Radical wie die Silvinsäure, jedoch mit doppelt so viel Sauerstoff. Ich nenne dieses Harz Oxysilvinsäure.

Wir können die Zusammensetzung der analysirten Harze durch folgende Formeln ausdrücken:

Harz von Elemi, Anime (*Arbol à brea*)	$C_{40}H_{66}O$
Betulin	$C_{40}H_{66}O_3$
Copaïvaharz	$C_{40}H_{62}O_4$
Silvinsäure	$C_{40}H_{60}O_4$
Oxysilvinsäure	$C_{40}H_{60}O_8$.

Aus diesen Formeln muss man schliessen:

1) Dass die Harze sich wesentlich durch die Quantität von Wasserstoff unterscheiden, welchen sie enthalten;

2) dass die Harze uns mehrere Beispiele desselben organischen Radicals darbieten, mit verschiedenen Mengen Sauerstoff.

XXXIX.

Ueber die Eigenschaften der Balsame.

Von

EDMUND FRÉMY.

(Compt. rend. T. VII, p. 699.)

Die Balsame bestehen im Allgemeinen aus einem Gemenge von mehreren Körpern, bieten indessen eine ziemlich einfache Zusammensetzung dar. Wenn man auf ihren Ursprung zurückgeht und sie von den Substanzen, welche nur secundär sind, befreit, so kann man sagen, dass der ursprüngliche Balsam ein Gemenge aus zwei Substanzen ist. Die eine ist flüssig und ähnelt durchaus einem fetten Körper; die andere ist krystallisirbar und besitzt Eigenschaften, welche dieselbe ausserordentlich dem Bittermandelöl nähern. Man sieht, dass das Studium der Balsame sehr interessant sein muss, da es sich der Geschichte der Körper anschliesst, welche alle Chemiker vielleicht als die wichtigsten der organischen Chemie betrachten.

Die flüssige Materie der Balsame, welche man in grosser Menge im schwarzen Perubalsam findet, in dem Tolubalsam und zuweilen in der Benzoë, habe ich *Cinnameïn* genannt.

Man kann sie mit nichts besser als mit dem Oleïn vergleichen. Sie zeigt dasselbe Aeussere, wird unter dem Einflusse des Kali's verseift und erzeugt dabei ein Kalisalz und eine neutrale flüchtige Substanz, *Peruvin*.

Die Säure, welche sich bei dieser Art von Verseifung bildet, ist nichts als Zimmtsäure. Das Cinnameïn nimmt die Elemente des Wassers auf und bildet die Harze, welche man in den Balsamen wiederfindet. Alle diese Harze sind der Analyse unterworfen und gleich zusammengesetzt befunden worden.

Man kann das Cinnameïn augenblicklich in Harz verwandeln, wenn man es mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Dieses Harz hat dieselbe Zusammensetzung wie das, welches man aus dem Balsam ziehen kann.

Was die krystallisirbare Substanz betrifft, welche wir noch in den Balsamen finden, namentlich in dem Perubalsam, so hat dieselbe die Zusammensetzung des Cinnamylwasserstoffes $C_{18} H_{14} O_2 + H_2$, und zeigt alle Eigenschaften desselben. Unter dem Einflusse des Kali's verwandelt sie sich mit Wasserstoffentwicklung in ein zimmtsaures Salz. Diess ist die Substanz, welche durch ihre Oxydation die Zimmtsäure bildet, die in dem Peru- und Tolubalsam vorhanden ist; denn es ist nicht Benzoësäure, welche man darin findet, wie man bisher geglaubt hat.

Was die Classe der Balsame betrifft, welche, wie die Benzoë, Benzoësäure enthalten, so sind dieselben auf eben die Weise gebildet, wie die vorigen Balsame. Es ist immer das Cinnameïn, welches den harzigen Theil erzeugt hat, denn man findet zuweilen davon in der Benzoë, und die Benzoësäure ist durch Oxydation einer dem Bittermandelöl isomerischen Substanz gebildet.

Man sieht, dass die Balsame jetzt wohl charakterisirte Körper sind, welche fast alle von denselben Stoffen ausgehen und welche sich nur dadurch unterscheiden, dass die Elemente der Luft verschieden auf sie eingewirkt haben.

XL.

Ueber die Producte der Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf die Stärke und die Holzfaser.

Von

J. PELOUZE.

(Compt. rend. T. VII, p. 713.)

Hr. Braconnot hat vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass die *concentrirte* Salpetersäure mehrere Substanzen, und namentlich das Stärkmehl und die Holzfaser in eine neue Substanz umwandelt, welche er *Xyloïdin* genannt hat. Um sie darzustellen, mengt man das Stärkmehl mit dem Mehrfachen seines Gewichts an Salpetersäure, und wenn das Gemenge vollkommen aufgelöst ist, fügt man Wasser hinzu, welches augenblicklich das Xyloïdin in Form eines weissen Niederschlages fällt, welcher unlöslich ist, und den man, um ihn rein zu erhalten, nur zu waschen und zu trocknen braucht.

Die Zusammensetzung dieser Substanz, die verschiedenen Umstände, welche die Bildung derselben begleiten, sind noch nicht untersucht; seine vorzüglichsten Eigenschaften sind wenig oder gar nicht bekannt.

Diese Notiz, ohne die Lücke auszufüllen, wird das Xyloïdin besser kennen lehren und, wie ich hoffe, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf einen der interessantesten Puncte in der Geschichte des Amidons lenken.

Wenn man ein Gemenge von Amidon und Salpetersäure von 1,5 Dichtigkeit bereitet, so ist nach einigen Minuten das Amidon vollkommen verschwunden; die Flüssigkeit behält die gelbe Farbe der concentrirten Salpetersäure und keine gasförmigen Producte entweichen; *unmittelbar darauf* mit Wasser behandelt, lässt sie das Xyloïdin vollständig fallen, während die abfiltrirte Flüssigkeit durch Verdampfung einen kaum bemerkbaren Rückstand hinterlässt.

Wenn man, anstatt die Auflösung des Amidons sogleich mit Wasser zu behandeln, die Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe sich selbst überlässt, so färbt sie sich nach und nach und nimmt die verschiedenen Färbungen eines Gemenges von Salpetersäure und Stickstoffoxyd an. Das Wasser bildet darin einen Niederschlag von Xyloïdin, dessen Menge sich mit der Zeit mehr und mehr vermindert; nach einigen Tagen, und zuweilen schon nach einigen Stunden, hört sie völlig auf, sich zu trüben. Das Xyloïdin ist zerstört und völlig in eine neue Säure umgewandelt, welche durch Verdampfung in Form einer weissen, festen, unkrystallinischen, zerfliesslichen Masse erhalten wird, deren Gewicht viel beträchtlicher ist als das der zum Versuch verwendeten Stärke. Uebrigens bildet sich während dieser Reaction weder Kohlensäure noch Oxalsäure.

Das Xyloïdin ist das erste Product der Salpetersäure auf das Amidon, indem es aus der Vereinigung dieser beiden Körper hervorgeht. Es ist gewöhnliches Amidon, in welchem ein Atom Wasser durch ein Atom Salpetersäure vertreten ist. Alles Amidon wird vollständig in diese Substanz verwandelt, und daraus erklärt sich die beträchtliche Gewichtszunahme, welche man bemerkt, wenn man das Xyloïdin unmittelbar nach dem Verschwinden des Amidons in der Salpetersäure durch Wasser niederschlägt. Da ein Ueberschuss dieser Säure das Xyloïdin

in eine sehr leicht auflösliche Substanz umändert, welche nichts anderes als die von mir bezeichnete neue Säure ist, so kann man sich leicht Rechenschaft von den verschiedenen Resultaten geben, welche Hr. Braconnot erhalten hatte.

Dieser Chemiker hatte aus einem bekannten Gewichte Amidon ein gleiches Gewicht an Xyloïdin erhalten; diess rührt offenbar davon her, dass ein Theil dieser letzteren Substanz schon zersetzt worden war. Hätte er die Fällung noch mehr verzögert, so würde er sich sehr wohl überzeugt haben von der Unmöglichkeit, nur die mindeste Spur von Xyloïdin zu erhalten.

Wenn man, anstatt das Gemenge aus Amidon und concentrirter Salpetersäure sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur zu überlassen, es zum Kochen bringt, so ist das Amidon in wenig Minuten zerlegt und in eine zerfliessliche Säure verwandelt, welche man leicht rein und in sehr grosser Menge durch Verdampfung im Marien-Bade erhält. Diese Säure, welche dieselbe wie die vorhergehende ist, enthält keinen Stickstoff; sie hat einige Aehnlichkeit mit der Hydroxalsäure (Zuckersäure), unterscheidet sich jedoch von derselben durch ihre Zusammensetzung. Eine mässige Wärme ändert sie in eine andere Säure von schwarzer Farbe um, die löslich in Wasser ist und durch den Einfluss von Salpetersäure in die weisse Säure umgewandelt werden kann, aus der sie entsteht.

Die kochende concentrirte Salpetersäure greift sie mit der höchsten Schwierigkeit an; in der Kälte wandelt sie dieselbe langsam in Oxalsäure um, ohne dass Kohlensäure dabei entwikkelt würde. So wird das Amidon durch eine langsame Oxydation mittelst einer hinreichenden Menge von Salpetersäure nach und nach in Xyloïdin, die zerfliessliche Säure und endlich in Oxalsäure verwandelt, ohne dass der Kohlenstoff Theil nähme an dem Austausch der übrigen Substanzen. Diese merkwürdigen Reactionen finden selbst in der Kälte und in verschlossenen Gefässen statt; sie verdienen ein gründlicheres Studium, als dem ich bis jetzt mich unterziehen konnte.

Ich habe schon gesagt, dass das Xyloïdin aus der Vereinigung des Amidons mit den Elementen der Salpetersäure hervorgeht; es ist diess gewissermaassen ein Salz, in welchem das Amidon gegen die Salpetersäure die Rolle einer Basis spielt; es ist auch sehr verbrennlich: bei einer Temperatur von 180° fängt

es Feuer und verbrennt ohne Rückstand und mit vieler Lebhaftigkeit.

Diese Eigenschaft hat mich zu einer Erfahrung geführt, welche, wie ich glaube, einige Anwendung, und namentlich in der Artillerie finden könnte. Wenn man Papier in Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. taucht und so lange darin lässt, bis es vollkommen davon durchdrungen ist, was meist nach 2—3 Minuten erfolgen wird, es nun herauszieht und mit vielem Wasser wäscht, so erhält man eine Art von Pergament, welches ganz undurchdringlich für Feuchtigkeit und sehr leicht verbrennlich ist. Dasselbe tritt bei Leinwand- und Baumwollenzeug ein.

Das Papier und die Gewebe, welche auf diese Weise mit Salpetersäure behandelt worden sind, verdanken ihre neuen Eigenschaften dem Xyloïdin, welches sie bedeckt.

XLI.

Ueber die Producte der langsamen Wirkung des Kalkes auf den Zucker.

Von

H. BRACONNOT.

(Aus den *Ann. de Chim. et de Phys. Juli 1838. S. 337.*)

Die directe Verbindung des Kalkes und Rohrzuckers wurde zuerst von Cruickshank beobachtet. Daniell überzeugte sich nacher, dass, wenn man 1000 Theile Zucker, 600 Theile gebrannten Kalk und 1500 Theile Wasser eine halbe Stunde lang zusammen kochen lässt, man eine Flüssigkeit erhält, welche 16,5 Procent Kalk und 33,2 Zucker enthält, und dass diese Auflösung nach einem Jahre kein anderes Resultat mehr darbot, als kohlensauren Kalk und einen Schleim.

Da ich vier Jahre lang eine kleine Menge einer ähnlichen Auflösung von Kalksacharat in einer mit einem Korkstöpsel fest verschlossenen Flasche stehen gelassen hatte, bemerkte ich während einiger Zeit, dass die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit behielt; endlich aber wurde sie trübe und setzte zuletzt eine ziemlich consistente weisse Substanz ab, die sich nach den Wänden der Flasche geformt hatte, ohne daran fest zu hängen, so dass sie vermittelst einer Glasröhre fast in einem einzigen Stücke abge-

nommen werden konnte. Ich will hier die Untersuchung dieser Kruste beifügen. Nachher werde ich Einiges über die Flüssigkeit sagen, aus der sie sich absetzte. Nachdem ich diese Substanz zuvor mit Wasser gewaschen und getrocknet hatte, war sie pulverig und hatte ein erdiges Aussehen. Das siedende Wasser schien keine Wirkung auf sie zu haben; aber die Salpetersäure löste sie wegen des darin enthaltenen kohlensauren Kalkes unter Aufbrausen auf. Ich rührte dieselbe in Wasser ein, wozu ich ein wenig kohlensaures Ammoniak fügte, und setzte das Gemenge der Wärme aus. Es entstand daraus eine etwas gefärbte Flüssigkeit und ein Absatz, welcher auf einem Filter gesammelt wurde. Dieser Absatz, mit Essigsäure gewaschen, löste sich darin zum Theil unter Aufbrausen auf. Der unlösliche Theil wurde mit Wasser und kohlensaurem Natron zum Sieden gebracht. Ich erhielt eine fast farblose Flüssigkeit.

Diese Flüssigkeit, mit Essigsäure übersättigt, gab mit essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen weissen Niederschlag, welcher, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, eine krystallinische Masse gab, die aus langen, vierseitigen, farblosen Prismen von schönem Glanze gebildet war und alle Eigenschaften der Oxalsäure hatte.

Die etwas gefärbte Flüssigkeit, von der die Rede war, von dem aus kohlensaurem und oxalsaurem Kalke bestehenden Absatze geschieden, wurde bis zur Trockne abgedampft, um das darin im Ueberschusse enthaltene kohlensaure Ammoniak daraus zu vertreiben. Dieser Rückstand, nachher wieder in Wasser aufgelöst, gab mir mit dem essigsauren Bleioxyd einen weissen Niederschlag, welcher durch Filtriren von einer gelblichen Flüssigkeit abgeschieden wurde. Der Niederschlag, gehörig gewaschen und vermittelst Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, gab eine sehr starke stechende Säure, welche nicht krystallisiren wollte. Diese Säure trübt kaum das salpetersaure Silberoxyd. Mit dem essigsauren Bleioxyd erzeugt sie einen in verdünnten Säuren löslichen käseartigen Niederschlag. Giesst man in die Auflösung dieser Säure Kalkwasser im Ueberschusse, so bildet sich ein weisser Niederschlag, welcher bei einem geringen Zusatze von derselben Säure gänzlich verschwindet. Dieser, mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kalke erhitzt, löst sich darin unter Aufbrausen auf, und es entsteht daraus ein säuerliches Salz,

das nach dem Abdampfen anfangs krystallinische Häutchen und nachher einen firnissartigen, dem Gummi ähnlichen Rückstand hinterlässt. Uebrigens wurde dieses säuerliche Kalksalz nach nochmaliger Auflösung in Wasser reichlich durch Alkohol, oxalsaures Ammoniak und Schwefelsäure gefällt.

Nach den so eben angegebenen hauptsächlichsten Charakteren, und obgleich ich wegen ihrer geringen Menge diese Säure in ihrer ganzen Reinheit nicht erhalten konnte, glaube ich doch, dass ihre Identität mit der Aepfelsäure hinreichend dargethan ist. Ich komme auf die Flüssigkeit zurück, welche von dem weiter oben erhaltenen äpfelsauren Bleioxyde abgeschieden wurde, nachdem ich das darin zurückgehaltene Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff abgesondert hatte. Die filtrirte Flüssigkeit gab nach dem Abdampfen einen geringen Rückstand, welcher die Feuchtigkeit anzog, in Alkohol ganz löslich war und einen zuckerartigen Geschmack hatte, so dass ich diese Substanz als nicht krystallisirbaren Zucker oder eine Art Melasse betrachte.

Da Daniell das Gummi oder den Schleim als Product der Zersetzung des Zuckers durch Kalk angegeben hatte, so glaubte ich dieses Product in der Flüssigkeit aufsuchen zu müssen, welche von der so eben genau beschriebenen weissen Kruste abgeschieden wurde. Ich liess deshalb die Flüssigkeit abdampfen, wobei sie einen farblosen Rückstand von Honigconsistenz hinterliess. Mit Alkohol behandelt, löst er sich zum Theil darin auf, und die alkoholische Flüssigkeit, welche Kalk im Ueberschusse zurückhielt, gab krystallisirten Zucker. Nachdem ich durch den in Alkohol unauflöslichen zuckerartigen Theil einen Strom Kohlensäure hatte streichen lassen, um den Kalk davon abzuscheiden, dampfte ich die Flüssigkeit von Neuem ab und behandelte den Rückstand mit Alkohol, der ein wenig Zucker aufnahm und eine Substanz zurückliess, die das Aussehen von Gummi hatte, ohne seine Eigenschaften zu besitzen; denn sie liess nach ihrer Verbrennung eine sehr grosse Menge kohlensauren Kalk zurück. Sie war also zum grossen Theile aus einem löslichen Kalksalze gebildet, welches durch einen Ueberschuss von Kalkwasser nicht gefällt wurde. Es war also kein äpfelsaurer Kalk. Wenn ferner verdünnte Schwefelsäure in eine andere Portion derselben in Wasser aufgelösten gummiartigen Substanz gebracht wurde, so bildete sich ein ziemlich reichli-

cher Niederschlag von schwefelsaurem Kalke, und als das Gemenge der Hitze ausgesetzt wurde, entwickelten sich Dämpfe von Essigsäure.

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, dass bei der langsamen Wirkung des Kalkes auf Zucker sich letzterer grossentheils zersetzt, und Kohlensäure, Oxalsäure, Aepfelsäure und Essigsäure erzeugt.

Ich hatte die Absicht, die Wirkung des Kalkes auf mehrere andere organische Substanzen zu untersuchen, weswegen ich die eben angeführten Resultate erst jetzt gegeben habe. Ich entschloss mich, sie bekannt zu machen, weil ich in dem letzten Hefte der *Ann. de Chim. et de Phys. März 1838* las, dass Kuhlmann in diesem Augenblicke mit der Untersuchung beschäftigt ist, ob bei Daniell's Versuchen der kohlensaure Kalk mit einer fremdartigen Substanz gemengt ist, die von Veränderungen des Zuckers herrührt.

XLII.

Färbung der Wasserstoffgasflamme durch verschiedene Substanzen.

Von

E. Frhrrn. v. Bibra.

Es ist bekannt, dass einige Körper, meist Erd- oder Metallsalze, die Eigenschaft besitzen, der Flamme gewisse Färbungen mitzutheilen, und es beruht hierauf die Darstellung der verschiedenen Leuchtsätze. Eben so hat man die Farbeabstufungen, welche die Weingeistflamme durch Beimengung solcher Salze erhält, zu verschiedenen Zwecken benutzt und unter andern ist in der analytischen Chemie die rothe Farbe, welche Strontiansalze derselben ertheilen, zur Unterscheidung dieses Körpers von anderen Erdsalzen benutzt worden. Bei der Analyse eines Minerals, in welchem ich Strontian vermuthete, habe ich die Erfahrung gemacht, dass die Wasserstoffgasflamme und jene des ölbildenden Gases die Eigenschaft, sich durch gewisse Substanzen zu färben, in sehr hohem Grade besitzen, und da ich glaube, dass in der analytischen Chemie,

wenigstens in Bezug auf einige Körper, vielleicht zuweilen von diesem Verfahren Gebrauch gemacht werden kann, oder dass dasselbe wenigstens zur Controle zu dienen vermag, veröffentliche ich einige Versuche, welche ich über die eben genannte Erscheinung angestellt habe.

Bringt man nämlich einen der Körper, welche die genannte Eigenschaft, die Wasserstoffgasflamme zu färben, besitzen, und welche ich sogleich näher bezeichnen werde, in einem Platinlöffelchen oder einem öhrförmig gebogenen Platindraht an die Spitze der Flamme genannten Gases oder auch in die Mitte der Flamme, so entsteht sogleich eine Färbung, welche sich der ganzen Flamme mittheilt und bei einigen Salzen höchst intensiv ist. Bei den verschiedenen Erd- und Metallsalzen, die ich diesem Verfahren unterwarf, habe ich indessen bis jetzt, mit Ausnahme einiger Blei- und Quecksilberverbindungen, blos die in Wasser oder Alkohol löslichen als färbend gefunden. Ist ein solches Salz der Flamme so lange ausgesetzt gewesen, dass es gänzlich geschmolzen ist, verschwindet die Reaction, erscheint aber sogleich wieder, wenn man das Salz mit der Säure, welche es bildete, oder überhaupt auch nur mit einer Säure, die ein lösliches Salz mit dem Körper bildet, oder auch nur mit Wasser, befeuchtet und wieder in die Flamme bringt.

Ich habe die folgenden Versuche, wo mit Wasserstoffgas gearbeitet wurde, mit einigen gewöhnlichen Platinzündmaschinen vorgenommen, sodann aber dieselben vor dem Gasbehälter eines Knallgasgebläses, welcher 15 Liter Wasser hält und aus welchem das Gas mittelst eines Wasserdruckes von 18 Fuss Höhe ausgetrieben wird, mehrfach wiederholt. In beiden Fällen habe ich mich anfänglich einer Gasausströmungsröhre von Platin bedient, allein ich habe später gefunden, dass solche von Messing dieselben Dienste leisten, in so fern sie nämlich rein gehalten werden. Es leistet überhaupt eine gut construirte Zündmaschine bei diesen Versuchen sehr gute Dienste, da bei zu starkem Drucke auf das Gas und mithin grosser Heftigkeit beim Ausströmen desselben kleine Salzmengen, welche man der Probe unterwirft, öfters weggeschleudert werden; auch verlischt das Gas zuweilen, wenn der Druck zu heftig ist. Die Versuche

mit ölbildendem Gase und einigen anderen Gasarten wurden indessen alle vor dem eben erwähnten Gasbehälter vorgenommen.

Diejenigen Körper nun, welche ich auf die angegebene Art der Wasserstoffgasflamme und der des ölbildenden Gases aussetzte und die erhaltenen Resultate waren folgende:

Kalium.

Die Kalisalze, welche ich dem Versuche unterzog, gaben alle eine sehr deutliche violette Färbung. Es wurden geprüft: salpetersaures, einfach-schwefelsaures, kohlensaures, einfach- und doppelt-chromsaures, weinsteinsaures, kleesaures, chlorsaures und hydriodsaures Kali.

Eben so gaben dieselbe violette Färbung: Cyan-Eisen-Kalium, Aetzkali und reines vom Steinöle gut befreites regulinisches Kalium.

Natrium.

Alle Natronsalze zeigten ein intensives Gelb. Der Probe wurden unterzogen: salpetersaures, schwefelsaures, kohlensaures, phosphorsaures und chlorwasserstoffsaures Natron. Regulinisches Natrium verbrannte ebenfalls mit intensiv gelbem Lichte. Es ist bei diesen beiden Alkalien die Färbung der Wasserstoffgasflamme sehr intensiv und vermag ein gutes Unterscheidungszeichen derselben abzugeben. Es ertheilen zwar die Natronsalze auf Platindraht der Löthrohrflamme ebenfalls eine gelbe Färbung, allein hat man nur kleine Mengen des zu untersuchenden Salzes, giebt das Löthrohr nicht immer gewisse Ueberzeugung, zudem der Platindraht auch für sich allein öfters die Flamme gelb färbt.

Baryum.

Die löslichen Barytsalze färbten die Wasserstoffgasflamme hellgrün. Kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt zeigten keine Reaction, wurde aber das erstere Salz mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und vor die Flamme gebracht, zeigte sich sogleich deutliche hellgrüne Färbung. Essigsaurer Baryt färbte die Flamme ebenfalls, wenn auch nicht so deutlich als die beiden vorhergenannten Salze.

Strontium.

Die meisten Strontiansalze gaben eine intensiv rothe Reaction, welche die Färbung des mit denselben vermengten Wein-

geistes bei weitem übertrifft. Ein Milligramm salpetersauren Strontians färbte die Wasserstoffgasflamme noch intensiv roth. Es wurden 0,500 Grm. Kieselerde, welche die Flamme nicht färbt, mit 0,001 Grm. salpetersauren Strontians gemengt und gut zusammen gerieben. In 15 Proben, welche hierauf mit dieser Mengung in der Art angestellt wurden, dass immer neue Portionen vor die Flamme gebracht wurden, zeigte sich stets eine sehr deutliche, wenn auch nur einige Secunden dauernde Reaction. Essigsaures Strontian färbte die Flamme nur sehr wenig. Leider standen mir keine Lithionsalze zu Gebot, um Gegenproben mit diesen anstellen zu können.

Calcium.

Die Kalksalze geben ebenfalls eine rothe Färbung, indessen fällt dieselbe mehr in's Rosenröthe und lässt sich sehr gut von jener des Strontians unterscheiden. Kohlensaurer und schwefelsaurer Kalk äussern keine Wirkung, salpetersaurer Kalk aber und Chlorwasserstoffsäure zeigen die genannte rothe Färbung. Essigsaurer Kalk zeigt fast keine Reaction.

Blei.

Chlorblei und salpetersaures Blei färbten die Flamme nicht, allein es zeigte sich, als das brennende Gas auf dieselben geleitet wurde, eine weisse Flamme mit sehr geringem Stiche in's Bläuliche, welche von der Probe selbst ausging, sich aber der Wasserstoffflamme nicht mittheilte.

Wismuth.

Das salpetersaure Wismuth färbte die Flamme bläulich, fast eben so verhielten sich bei den Versuchen mit

Quecksilber

das Quecksilberoxydul, das basische und neutrale salpetersaure Quecksilber und das Cyanquecksilber.

Kupfer.

Kupferoxydul zeigte grüne Reaction, eben so chlorwasserstoffsaures, schwefelsaures und salpetersaures Kupfer, Schwefelkupfer und Kupferammoniak.

Gold.

Chlorwasserstoffsaures Gold färbte die Flamme dunkelgelb, während vom Salze selbst eine grünliche Flamme ausging. Das

Salz wurde dabei in wenigen Augenblicken in braunes Chlorgold und alsdann in regulinisches Gold verwandelt.

Antimon.

Antimonsäure für sich allein zeigte keine besondere Erscheinung; wurde sie aber mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, ging von der Probe selbst eine stark weiss gefärbte Flamme aus. Eben so verhielt sich die antimonige Säure. Antimonoxyd, salpetersaures Antimon, Einfach- und Doppelt-Schwefelantimon, der sogenannte Goldschwefel und Mineralkermes zeigten dieselben Erscheinungen, ohne indessen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet zu werden.

Arsen.

Die beiden Säuren des Arsens, so wie dessen beide Schwefelungsstufen färbten die Flamme selbst weiss. Es unterschied sich hierdurch das Arsen sehr gut von Antimon, indem bei letzterem Metalle die weisse Farbe stets von der Probe ausging, während beim ersten die Wasserstoffgasflamme selbst weiss gefärbt erschien.

Die Jodverbindungen des Zinks und Eisens zeigten eine grünliche, grösstentheils aber von der Probe ausgehende Färbung, und dieselbe Erscheinung war auch sichtbar, als Jod der Flamme ausgesetzt wurde, in dem nebst dem entweichenden Joddampfe dieselbe grüne Farbe, wenn auch etwas schwächer als bei den bezeichneten Jodiden, vom Jod selbst ausgehend, sich zeigte. Die Salze des Eisens und Zinks, so wie jene der Talkerde, Thonerde, Zirkonerde, des Mangans, Kobalts, Nickels, Cadmiums, Silbers, Paladiums, Platins, Zinns, Molybdäns, Chroms liessen keine bemerkbare Reaction wahrnehmen.

Wie schon oben bemerkt, wurden alle diese Versuche auch mit ölbildendem Gase wiederholt, und auch mit diesem Gase fast dieselben Reactionen erhalten. Das Gas wurde durch Erhitzen eines Gemenges von 4 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Weingeist bereitet.

Schwefelwasserstoffgas, bereitet durch Erwärmung von Schwefelantimon und Chlorwasserstoffsäure, Phosphorwasserstoffgas, durch Kochen von Phosphor in Kalilauge und Kohlenoxydgas, durch Erwärmung von 1 Th. kleesaurem Kali mit 6 Th. Schwefelsäure und Schütteln des Gases mit Kalkmilch be-

reitet, zeigten aber keine Spur der oben angeführten Erscheinungen. Eben so wenig zeigte sich eine Färbung der Flamme, als Sauerstoff durch eine Weingeistlampe auf die Proben geleitet wurde. Diese letzteren Versuche wurden, wie oben angegeben; sämmtlich vor dem Gasbehälter des Knallgasgebläses, jedoch mit verringertem Drucke, angestellt.

Da in den Lehrbüchern der Chemie angegeben ist, dass mit Schwefelstrontium bereitetes Schwefelwasserstoffgas mit rother Flamme brenne, so war ich begierig zu erfahren, ob vielleicht eine analoge Erscheinung auch bei Schwefelbaryum, Schwefelantimon etc. stattfinde. Ich bereitete zu diesem Ende Schwefelstrontium und Schwefelbaryum, indem ich die schwefelsauren Salze beider Erden mit Harz, Kohlenpulver und Leinöl zu Kugeln formte, und sie in Kohlenpulver gut verpackt, durch einige Stunden heftig glühte, allein das aus beiden Präparaten erhaltene Schwefelwasserstoffgas brannte blau, wie jenes auf anderem Wege bereitete. Da eine Wiederholung dieses Versuches nicht besser als der erste gelang, wurde er vorläufig aufgegeben, da ich einen Fehler in der Bereitungsart meiner Sulfuride vermuthete.

Schlussbemerkung.

Ohne mich auf eine theoretische Erklärung der eben angeführten Erscheinungen einlassen zu wollen, kann ich doch nicht umhin, die entfernte Vermuthung auszusprechen, dass eine theilweise Reaction, wenn auch nicht die einzige, doch wenigstens Nebenursache derselben sein möge. In manchen Fällen aber, besonders wo blos sehr geringe Mengen von Substanz zu Gebote stehen, mögen für die Unterscheidung von Kali, Natron, Strontian und Baryt, zuweilen vielleicht auch für Arsen die angeführten Reactionen nicht ganz ohne Nutzen sein, und diess besonders deswegen, weil sich doch fast in jedem Laboratorium eine Platinzündmaschine befindet und die Versuche sehr leicht und schnell angestellt werden können.

XLIII.

Ueber die Gewinnung des Indigo's aus dem Polygonum tinctorium.

Von

BAUDRIMONT.

(Aus einem Briefe an Hrn. Chevreul. *Compt. rend. T. VII. p. 673.*)

Die Stengel von *Polygonum tinctorium* enthalten keine bemerkbare Spur von Indigo; diese Materie befindet sich nur in dem Parenchym der Blätter; die Blattrippen, welche gefässartige Ausbreitungen der Stiele sind, enthalten eben so wenig davon wie diese. Sie zeigt unter dem Mikroskop nicht die geringste organische Form und scheint eine chemische Auflösung in einer ergossenen Flüssigkeit zu sein, welche das Zellgewebe des Parenchyms umgiebt. Wenn die Blätter des *Polygonum tinctorium* alt werden und zu welken beginnen, so werden sie blau, und zwar fängt dieses Blauwerden, wenn sie nicht zerquetscht worden sind, immer an dem oberen Theile des Blattes an. Mir schien diese Wirkung durch den Sauerstoff *unter Einfluss des Sonnenlichts* hervorgebracht zu werden.

Sich selbst beim Zutritt der Luft überlassen, schimmelt und fault der Saft der Blätter dieser Pflanze, ohne mehr als Spuren einer Anzeige von Gegenwart des Indigo's zu geben.

Die Infusion der Blätter giebt viel deutlichere Zeichen des Indigo's; die Wände des Gefässes, in dem sie sich befindet, werden tief purpurblau.

Durch Hinzufügen von Kalkwasser und Bewegung erhält man Indigo; indessen nur einen Theil von dem, welcher in den Blättern vorhanden ist, und nicht allen, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe.

Da mich diese Versuche nicht befriedigten, so suchte ich Indigo aus Blättern zu gewinnen, welche eine Menge von blauen Flecken besassen, und wandte dazu die desoxydirenden oder hydrogenisirenden Verfahrungsweisen an, von welchen bekannt ist, dass sie das Indigblau entfärben. Ich versuchte unter andern die Wirkung des Zinks und der verdünnten Schwefelsäure, um zu sehen, ob der Wasserstoff sich nicht im Entstehungsmomente mit dem Blau der Blätter vereinigte, und nach zwölf Stunden fand ich die Flüssigkeiten in meinen Gefässen angefüllt mit Indigo von sehr schöner Tiefe. Ich wollte wissen,

ob ich diess der Schwefelsäure oder dem Zink zuschreiben müsste, indem ich überhaupt glaubte, der Wasserstoff könne kein Indigblau liefern, stellte daher Versuche an, einerseits nur mit Zink, andrerseits nur mit Schwefelsäure, und fand sehr bald, dass Alles von dieser Säure ausginge.

Unter allen Modificationen der Verfahrungsarten, welche ich befolgt habe, hat mir folgende die besten Dienste geleistet, und ich schlage allen denjenigen Personen vor, dieselbe zu befolgen, welche Blätter von *Polygonum tinctorium* besitzen und diese Versuche wiederholen wollen:

Man giesse kochendes Wasser auf die Blätter von *Polygonum tinctorium*, doch nur so viel, dass dieselben davon bedeckt werden. Man lasse die Infusion 12 Stunden stehen, filtrire und füge zweimal von Neuem Wasser hinzu.

Nach dieser letzten Behandlung sind die Blätter erweicht, schleimig und geben kaum noch Indigo. Die Infusionsflüssigkeiten vermische man ungefähr mit einem Procent Schwefelsäure, rühre um und lasse das Gemenge in einem Gefässe mit weiter Mündung an der offenen Luft stehen. Es bildet sich alsbald ein grüner Niederschlag, dessen Menge und Farbe sich äusserst schnell vermehrt. Nach vierundzwanzig Stunden enthält die Flüssigkeit vielen Indigo, den man durch Decantation und Filtration sammeln kann. Es ist sehr schwierig, die Flüssigkeiten, welche den wasserhaltigen Indigo enthalten, zu filtriren, da sich diese Substanz auf dem Filter absetzt und die Poren desselben fast vollkommen verstopft. Diese Unbequemlichkeit kann man umgehen, wenn man die Flüssigkeiten bis zum Kochen erhitzt: der Indigo ballt sich dadei zusammen und jener Umstand verschwindet.

Der Indigo ist nun im wasserhaltigen Zustande und verliert durch das Trocknen beträchtlich an Volumen. Wenn er bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre getrocknet ist, enthält er noch 0,15 Wasser, welches er bei 50° verliert. Er stellt jetzt eine zähe Masse von tiefer grün-blauer Farbe dar; der Alkohol trennt davon eine rothe Substanz, und die Auflösungen der kohlensauren Alkalien entziehen ihm eine beträchtliche Menge einer grünen Materie, welche vielleicht Indigo ist, der durch den Sauerstoff noch nicht hinreichend verändert worden sein mag.

Durch einen Versuch, welcher bei Hrn. Vilmorin angestellt worden ist, hat man sich überzeugt, dass dieser Indigo zum Färben sehr geeignet war.

Obgleich der Indig, den ich durch das oben beschriebene Verfahren erhalten hatte, mir nicht in demselben Zustande zu sein scheint, wie der im Handel vorkommende, so ist doch die Einwirkung des Sauerstoffs ganz unerlässlich, um ihm nach der Fällung durch Schwefelsäure eine blaue Farbe zu geben. Ich habe mich zu wiederholten Malen davon überzeugt, indem ich starke Infusionen von *Polygonum tinctorium* in Flaschen goss, welche mit Kohlensäure gefüllt waren, unmittelbar darauf Schwefelsäure hinzufügte und sie dann hermetisch verschloss. Es erzeugt sich in diesem Falle durchaus kein blauer Indigo.

Ich habe die Einwirkung des rothen schwefelsauren Manganoxyduls auf die Infusion von *Polygonum tinctorium* untersucht, um zu sehen, ob sich der Indigo nicht schleuniger bläute als mit der Säure; ich habe aber nicht bemerkt, dass es eine schnellere Wirkung hervorbrächte als die Säure allein.

Alle Säuren bringen dieselbe Wirkung hervor wie die Schwefelsäure, aber in sehr veränderlichem Grade; zuweilen ist sie kaum bemerkbar.

Durch Wägungen in doppelten Filtern habe ich in mehreren Versuchen gefunden, dass die Blätter von *Polygonum tinctorium* zwei Procent Indigo enthalten, welchen man durch Schwefelsäure erhält. Diese Quantität wird ohne Zweifel sehr beträchtlich erscheinen, wenn man überhaupt bemerkt, dass dieser Indigo viel reiner ist als der im Handel, welcher, nach Ihren eigenen Untersuchungen, bis gegen 22 % unverbrennliche Substanzen enthalten kann, und ich zweifele nicht, dass das *Polygonum tinctorium* eine vortreffliche Acquisition für unsere Landwirthschaft sei; denn diese Pflanze wird selbst auf magern Bodenarten wachsen können, wo die Runkelrübe nicht mehr fortkommt. Man könnte vielleicht bei der Anwendung der Samenkörner, um die Pflanze zu ziehen, auf Unbequemlichkeiten stossen, da diese eine ziemlich hohe Temperatur verlangen, und es könnte leicht der Fall sein, dass man genöthigt wäre, sie auf Mistbeeten zu säen; aber ich habe eine

Uebersetzung der *chinesischen Encyclopädie* in den Händen *)), welche von den Indigo gebenden Pflanzen handelt, und ich sehe daraus, dass die Chinesen die Wurzel des *Polygonum tinctorium* in Silo's aufbewahren, nachdem sie dieselben leicht getrocknet haben. Wenn der Winter vorüber ist, so stecken sie sie wieder in Löcher, welche sie in schiefer Richtung mit einem pfriemförmigen Pflanzstock stechen. Obgleich ich dieses Pflanzverfahren nicht versucht habe, so bin ich doch überzeugt, dass es gelingen wird. Ich habe oft Gelegenheit gehabt, Stengel von *Polygonum tinctorium* zu pflanzen, und sie haben immer Wurzel geschlagen, wenn sie einen Knoten zeigten und hinreichend begossen wurden.

Ich habe eine sehr grosse Anzahl von Versuchen über den Indigo angestellt und Gelegenheit gehabt, alle die bekannten zu beurtheilen; dabei bin ich zu dem Schluss gekommen, dass, eben so wie Sie es in Ihrem *Traité d'Analyse organique* ausgesprochen haben, der weisse Indigo hydrogenisirter blauer Indigo ist, und nicht desoxydirter; ich konnte mich aber in keinem Falle der Meinung des Herrn Dumas anschliessen, welcher den Indigo als eine Art von Alkohol betrachtet; die erstere Betrachtungsweise giebt bis jetzt eine hinreichende Erklärung aller beobachteten Erscheinungen.

In der That gestattet der Gesichtspunct, den Sie mit so vieler Umsicht aufgestellt haben, folgende Annahmen:

1) Der blaue Indigo ist ein zusammengesetztes Radical, welches sich mit andern, z. B. dem Cyan, ohne Substitution verbinden kann; 2) der weisse Indigo ist eine Wasserstoffsäure oder ein Wasserstoffindigotür. In diesem Falle müsste der blaue Indigo den Namen *Indigogen* erhalten, gerade der Meinung einiger Chemiker entgegengesetzt, welche diesen Namen dem weissen Indigo gegeben haben. Es wird dann der Indigo als eine Wasserstoffsäure verbunden sein mit einer organischen Basis, oder einer andern Substanz, welche in den Indigoferen dieselbe Rolle spielen kann; die Schwefelsäure würde sich mit dieser Basis vereinigen, die Indigowasserstoffsäure austreiben; diese würde durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft,

*) Diese Uebersetzung ist von Herrn Stanislaus Julien, Mitglied des Instituts; ich verdanke sie der Gefälligkeit des Herrn Baron von Meyendorff.

die sich des Wasserstoffs bemächtigt, zersetzt und der blaue Indigo frei werden. Der Kalk würde darauf einwirken, indem er sich mit der Indigowasserstoffsäure vereinigte, Wasser und Indigo-Calcium bildete, während er die organische Basis austriebe, welche aufgelöst bleiben würde; das Indigotür ist indessen so unbeständig, dass es durch den Einfluss des Sauerstoffs und der Kohlensäure der atmosphärischen Luft zersetzt werden würde.

Wenn man den Kalk anwendet, um den Indigo zu gewinnen, so muss nach dieser Theorie die atmosphärische Luft Kohlensäure enthalten, um den blauen Indigo in Freiheit zu setzen.

Es wäre interessant zu sehen, ob sich der Indigo mit den Metallen vereinigen könnte, und welches wohl die Basis sei, an welche der Indigowasserstoff in dem *Polygonum tinctorium* gebunden ist. Ich habe zwar einige Versuche angestellt, um diese Thatsachen aufzuklären; aber da ich nicht Hoffnung habe, sie jemals fortzusetzen, so überlasse ich sie denjenigen, welche sich damit beschäftigen wollen.

Es könnte noch möglich sein, dass der Niederschlag, welchen man durch Fällung der Infusion von *Polygonum tinctorium* durch Schwefelsäure erhält, eine Verbindung von Indigo mit dieser Säure wäre; ich habe darüber einige Versuche anstellen wollen, wozu mir indessen die Zeit fehlte.

XLIV.

Anwendung des Farbstoffes des Polygonum tinctorium in der Färberei.

(Compt. rend. T. VII, p. 711.)

Herr Jaume Saint-Hilaire legte am 22. October der Academie zu Paris zwei Proben Leinwand vor, von denen die eine mit Indigo aus *Polygonum tinctorium*, die andere mit bengalischem Indigo gefärbt war.

In dem Schreiben, welches diese Sendung begleitet, sagt Herr Jaume Saint-Hilaire: „Man wird bemerken, dass die Farbe, welche auf beiden Proben sehr schön ist, viel gleichförmiger auf der ist, welche mit *Polygonum* gefärbt wurde,

was zu beweisen scheint, dass der von dieser Pflanze gelieferte Farbstoff viel leichter vertheilbar ist als der des bengalischen Indigo's, welcher von der *Indigofera tinctoria* herstammt."

Der Verfasser des Schreibens führt darauf verschiedene Versuche an, welche er unternommen hat, um sich von der Leichtigkeit zu versichern, welche die Cultur dieser Pflanze im Grossen darbieten würde, und ungefähr die Menge und den Werth des Ertrags zu bestimmen. Er erwähnt folgende Versuche, welche Resultate geliefert haben, auf welche man ungefähr unter den gewöhnlichen Umständen rechnen könnte, wenn die Cultur des *Polygonum tinctorium* in unserer landwirthschaftlichen Oekonomie eingeführt werden würde:

„Am vergangenen 20. September," sagt er, „habe ich zusammen mit dem Gärtner von Villers die Stiele von *Polygonum* auf zwei Beeten von hundert und fünfzig Quadratfuss geschnitten. Die Hälfte davon war auf dem Platze ausgesäet worden, die andere Hälfte war gesetzt. Sie lieferten zwanzig Pfund Blätter.

„Im vergangenen Maimonat liess ich bei Hrn. Lafitte zu Maisons ungefähr 50 Setzlinge von *Polygonum*, das ich aus Samen gezogen hatte, einsetzen, und zwar auf einem Terrain, das viel ungünstiger als das vorhergehende war: dennoch reussirte diese Anpflanzung. Einige Setzlinge haben zwei bis drei Stiele getrieben; die stärksten hatten fünf bis sechs. Den 4. October schnitt ich alle diese Pflanzen. Sie lieferten eilf Pfund Blätter; sie bedeckten eine Fläche von achtzig Quadratfuss.

„Den 31. des letzten Mai's besetzte ich bei Hrn. Pelletier zu Planchette, Commune Clichy, ein Terrain von neunzig Quadratfuss und äusserst günstiger Lage; den 16. dieses Monats habe ich zehn Pfund Blätter erhalten.

„Nach diesen drei Versuchen kann man berechnen, dass eine Menge Landes von 32400 Quadratfuss mit 20000 *Polygonum*-Pflanzen 4 bis 5000 Pfund Blätter hervorbringen, welche 80 bis 100 Pfund Indigo liefern; 100 Pfund Blätter geben nach meiner Methode und der des Hrn. Baudrimont ungefähr 2 Pfund Indigo. 90 Pfund Indigo würden nun, wenn

das Pfund zu 7 Franken verkauft wird, da der Indigo im Handel 9, 10 bis 12 Franken kostet, einen Ertrag von 630 Franken geben.

Diese Berechnung des Productes eines Morgens ist die möglichst niedrige; man kann auf einen fast doppelten Ertrag rechnen, wenn das *Polygonum tinctorium* in frischem, fruchtbarem Lande angebaut werden und die Jahreszeit nicht so spät wie 1838 eintreten wird.

Die Kosten des Anbaues sind wenig beträchtlich, wenn diese Pflanze schon ein wenig stark ist; man lockert den Boden nur einmal auf und wartet die ganze Entwickelung der Blätter ab. Was die Ausziehung des Indigo's betrifft, so verursacht die grosse Menge Kalk oder Schwefelsäure oder Kalkwasser die stärkste Ausgabe."

Früher schon hatte Herr Jaume Saint-Hilaire der Academie die zweite Ausgabe seines *„Mémoire sur les Indigofères du Bengale, de la Chine et du Pégu"* Behufs einer Beurtheilung überreicht. *(Compt. rend. T. VII, p. 122.)* Dieser bekannte Botaniker, sagt Hern Robiquet, der Berichterstatter, hat gewünscht, dass sein Manuscript der Prüfung von Commissären unterworfen würde, denen er noch andere authentische Actenstücke übergeben würde, welche feststellen sollen, dass er zuerst in Frankreich ausgesprochen hat, dass das *Polygonum* und das *Nerium tinctorium* den für unsere Fabriken nöthigen Indigo liefern könnten; indem das *Polygonum* in Frankreich und mitten im Lande, und das *Nerium* in unsern Colonieen in Amerika cultivirt würden.

Um diese Thatsachen zu prüfen, hat die Academie eine Commission ernannt, bestehend aus den Herren Thénard, d'Arcet und mir (Robiquet). Im Namen dieser Commission erkläre ich, dass in der That aus einigen ministeriellen und andern Schreiben, die sich in unsern Händen befinden, hervorgeht, dass Hr. Jaume Saint-Hilaire seit dem Jahre 1816 nicht aufgehört hat, die Aufmerksamkeit des Gouvernements auf die Färbe-Pflanzen zu richten, und es scheint mir gleicher Weise klar, nach einer Mittheilung von Hrn. Jaume Saint-Hilaire an die *Société royale et centrale d'Agriculture*, dass

man endlich in Frankreich angefangen hat, sich mit dem *Polygonum tinctorium* und der Ausziehung des Farbstoffs aus demselben zu beschäftigen. Obwohl, wie Hr. Jaume Saint-Hilaire selbst bemerkt, diese Pflanze schon 1790 von Loureiro in der *Flore de la Cochinchine* beschrieben und als eine Pflanze bezeichnet worden war, welche die Eingebornen anwenden, um Stoffe grün oder blau zu färben, so bleibt es doch den Commissären darum nicht weniger einleuchtend, dass die Beobachtungen von Loureiro nicht geeignet waren, eine Anwendung davon machen zu können, und dass, wenn wir einmal dahin kommen werden, Nutzen aus dieser Pflanze zu ziehen, wir diess, wenigstens zum grossen Theil, der Sorgfalt und den Bemühungen des Hrn. Jaume Saint-Hilaire verdanken. Wir fügen indess hinzu, dass wir nach dem gegenwärtigen Zustande der Dinge noch nicht entscheiden können, ob das *Polygonum*, in unserm Klima cultivirt, genug Farbstoff erzeugen wird, dass der Anbau desselben lohnte.

Herr Chevreul theilte hierauf mit, dass er eine Pflanze, welche im Garten der Hrn. Vilmorin gezogen war, untersucht, und den Farbstoff dem Indigo ganz gleich, die Menge desselben aber viel bedeutender als in der *Isatis tinctoria* gefunden habe, welche er früher untersucht hatte.

Herr Chevreul hat diese Bemerkungen 1836 der landwirthschaftlichen Gesellschaft (21. Novbr.) mitgetheilt.

XLV.

Vorläufige Notiz über eine genauere Methode zur Analyse von Getreidearten.

Von

Dr. FRANZ SCHULZE,

zu Eldena.

Die bisher mangelhaften Methoden der Analyse von Getreidearten und Hülsenfrüchten konnten nur unvollkommene Resultate liefern. Zugleich sind sie so schwer ausführbar, dass die Chemiker meist einen grösseren Abscheu davor haben, als die Wichtigkeit des Gegenstandes sonst erwarten liesse. In allen neueren Lehrbüchern der Chemie, Technologie und Pflanzenphysiologie findet man die früheren Untersuchungen von

Hermbstädt, Einhoff, Vogel u. a. wieder unverändert aufgenommen und auch über die Beschaffenheit der einzelnen Bestandtheile jener Früchte, besonders der stickstoffhaltigen, erfährt man wenig Neues. Durch meine gegenwärtige Stellung als Lehrer einer landwirthschaftlichen Academie bin ich besonders zu Arbeiten in diesem Gebiete veranlasst, und war unter andern auch bemüht, eine sichere und bequeme Methode der Abscheidung des sogenannten Klebers aus dem Getreide, den Hülsenfrüchten, dem Brode u. s. w. aufzufinden. Obschon ich nun zwar, durch zu viele Geschäfte verhindert, in der Untersuchung noch nicht weit vorgeschritten bin, so will ich doch vorläufig schon das Wichtigste daraus mittheilen, um vielleicht andere Chemiker zu veranlassen, dass sie diesem so wichtigen Gegenstande ihre Aufmerksamkeit schenken mögen.

Bekanntlich löst sich von dem auf mechanischem Wege aus Weizenmehl ausgeschiedenen Kleber ein Theil in kochendem Alkohol auf. Der Rückstand soll ein Gemenge von Eiweiss, Hülsen und Stärke sein. Die beiden letzteren lassen sich durch zwölfstündiges Auskneten mit Wasser ziemlich vollständig beseitigen. Die hierbei zurückbleibende Klebermasse löst sich nun zum Theil in kochendem Alkohol, aber vollständig und leicht, wenn dem Alkohol eine kleine Quantität Schwefelsäure, etwa 3 — 5 % beigemengt wird. Aus dieser Auflösung wird er durch im Ueberschuss zugefügtes kaltes Wasser herausgefällt und scheidet sich nach einiger Zeit in gelblich-weissen Flocken ab, die sich leicht durch Filtration trennen lassen. — Da nun Amylum durch jenes kochende Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure gar nicht verändert wird, so hat man in diesem Verhalten ein Mittel in Händen, aus dem Mehl den Kleber von der Stärke und den Hülsen zu trennen. — Noch einfacher und daher grössere Genauigkeit zulassend wird die Methode, wenn man eine abgewogene Quantität (1 - 3 Grm. reicht aus) unzerkleinerter Getreidekörner in einem kleinen Becherglas mit jener Flüssigkeit bei einer höheren Temperatur mehrere Tage lang digerirt und zuletzt durch Alkohol und Schwefelsäure rein auswäscht. Die Körner zeigen sich alsdann äusserlich wenig verändert, sind aber so vollständig ihres Klebers beraubt, dass der Rückstand sich mechanisch und chemisch nur wie Hülsen, Zellsubstanz und reine Stärke verhält, deren

Quantität durch Trocknen und Abwiegen sich ergiebt. — Der Kleber wäre auf diese Weise als Verlust bestimmt, lässt sich aber auch direct finden, wenn man ihn aus der Auflösung durch kaltes Wasser abscheidet. — Die Trennung der Stärke von den Hülsen geschieht durch Auflösung der erstern in einem kochenden Gemenge von Wasser und 2-3 % Schwefelsäure. — Die auf obige Weise erlangten Resultate einer grösseren Anzahl Analysen so wie eine genauere Ausführung dieses Gegenstandes werde ich nächstens liefern.

XLVI.

Ueber Bereitung und Erhaltung einer guten Lakmustinctur, so wie die Conservation anderer blauer Pigmente.

Die gewöhnliche Lakmustinctur hat den Fehler, dass sie sich nicht für längere Zeit hält, sondern allmählig bräunlich-roth und stinkend wird. Dass eine in verschlossenen Gefässen durch anfangende Zersetzung und Desoxydation braun gefärbte Lakmustinctur an der Luft sich wieder bläue, wie es Einige angeben, habe ich nicht finden können. Setzt man der eben bereiteten Lakmustinctur so viel reinen Schwefeläther hinzu, als sie aufzunehmen vermag, und es mag auch ein geringerer Zusatz schon dasselbe bewirken, so erhält sie sich Jahr und Tag vollkommen unverändert.

Ueber die Erhaltung des blauen Pigments der Veilchen, behufs der Anwendung desselben als Reagens, ist schon Verschiedenes geschrieben. Da ich mich lange mit den Eigenschaften der blauen Blüthenpigmente beschäftigt habe, so kann ich mit Sicherheit behaupten, dass nichts sicherer ist, als die trocken abgepflückten Petalen über salzsaurem Kalk schnell zu trocknen, dann in einem trocknen warmen Mörser zu einem feinen Pulver zu zerreiben und in Fläschchen mit wohl eingeriebenen Stöpseln zu verwahren. Braucht man das Pigment, so schüttelt man etwas Blüthenpulver auf ein Filter von schwedischem oder ähnlichem Filtrirpapier und lässt ein wenig Wasser durchlaufen. So vorsichtig getrocknete Veilchen riechen auch, wie ich bereits an einem andern Orte gesagt habe,

wenn sie ein Weilchen benetzt gestanden haben, sehr angenehm nach dem Veilchenarom. Bei den meisten Blüthen wird so der Geruch erhalten, wenn es nur möglich ist, sie so schnell zu trocknen, dass das Gewebe seine Integrität behält und die Säfte nicht zusammenfliessen. Bei einigen Blüthen, z. B. Hyacinthen, ist die dazu erforderliche schnelle Trocknung nur mit Hülfe der Luftpumpe möglich zu machen (davon ausführlicher an einem anderen Orte). Sehr empfindlich gegen Säuren und alkalische Basen, auch den doppeltkohlensauren Kalk mit eingerechnet, ist das Pigment der blauen Campanula-Arten. Zum Trocknen der Blüthen bediene ich mich jetzt folgender Vorrichtung: Drei starke eiserne Dräthe, welche in verschiedenen Abständen mit kurzen Drathansätzen versehen sind, sind auf einem Teller von Zinkblech so angelöthet, dass die der Grösse der Glocke entsprechenden niedrigen Blechringe, auf welchen die zu einem Rande aufgebogenen Fliesspapier-Scheiben liegen, bequem hineingeschoben und auf jene Drathansätze aufgelegt werden können. Der zinkblechene Teller hat einen doppelten Rand, um in diesem Zwischenraume die Glaskappe (wie man sie über Uhren und dgl. stürzt) aufzunehmen. Eine mit Haar ausgestopfte Kautschukröhre verschliesst die Fuge luftdicht. Der salzsaure Kalk befindet sich auf dem zinkblechenen Teller.

Hünefeld.

XLVII.

Literarische Nachweisungen.

Dingler's polytechn. Journal. 2. Septemberheft. 1838.

Beschreibung eines Cementes zur Pflasterung von Strassen, Decken von Gebäuden etc. Von Claridge. (Engl. Patent.)

Ueber die Eigenschaften, welche das zu Eisenbahnen bestimmte Eisen haben muss. Von Mushet. (Uebersetzung.)

Verbesserte Methode, Schreibpapier so zuzubereiten, dass man die Dinte nicht mehr darauf auslöschen kann, ohne dass die Fälschung entdeckt wird. (Engl. Patent.)

Dingler's Journal. 1. Octoberheft.

Ueber eine neue Bereitungsart der lithographischen Kreiden. Von Fichtemberg. (Uebersetzung.)

Ueber Baume's Aräometer als Grundlage zur Berechnung des Procentgehaltes von Zuckerlösung und der Wasserverdampfung in den Rübenzuckerfabriken, nebst deren Dampf- und Brennmaterialienverbrauch. Von Treviranus.

Ueber den Dampfverbrauch in Rübenzuckerfabriken. Vom Professor Schubarth.

Verbesserungen in der Fabrication der Bleioxyde und des kohlensauren Bleies. Von Watt und Tebbutt. (Engl. Patent.)

Archiv der Pharmacie von Brandes und Wackenroder. August 1838.

Ueber das Cocin und die Cocinsäure. Von R. Brandes. (Cocin nennt der Verf. das Stearin des Cocosfettes, und Cocinsäure die durch Verseifung daraus erhaltene Säure.)

Ueber die verschiedenen Methoden zur Darstellung des Kali aceticum und Natr. aceticum. Von Wackenroder.

Ueber Bereitung reinen Salpeters. Von Grote.

Chemische Untersuchung der Salzlauge des Soolbades zu Unna. Von R. Brandes.

Repertorium f. d. Pharmacie, von Buchner. Bd. XIV, H. 3.

Ueber das abweichende Verhalten des Natronsalpeters von dem des Kalisalpeters gegen Schwefelsäure. Von Wittstein. (Zur Bereitung von Salpetersäure aus Natronsalpeter ist es am besten, die Schwefelsäure mit $\frac{1}{4}$ Wasser zu verdünnen, weil das doppelschwefelsaure Natron 3 At. Wasser aufnimmt. Mit concentrirter Säure ist die Destillation schwierig zu bewirken.)

Untersuchung des Polyporus suaveolens. Von Schlesinger.

Analyse der Ueberlinger Heilquelle. Von Pfeffer.

Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften. Von A. Baumgartner und P. v. Holger. 1837. 8. Heft.

Ueber die vortheilhafte Anwendung des Schwefeläthers bei Beretung mehrerer in demselben löslichen Alkaloïde. Von F. H. Kukla. (Besonders zur Darstellung von Picrotoxin und Delphinin wird Ausziehung des Extracts mit Schwefeläther empfohlen.)

Chemische Untersuchung der in Wien verkäuflichen Stearinsäure-Kerzen. (Sie sind frei von Arsenik.)

Versuch einer empirischen Charakteristik der näheren normalen Bestandtheile organischer Reste. Von P. v. Holger. (Auf eigene Versuche gegründet.)

Literatur.

L. G. Thénard, *Trattato di Chimica elementare. T. XIII. 1¾ Lire.*

L. R. Le Canu, *Études chimiques sur le Sang humain. Paris 4. 1 Thlr.*

M. Abria, *Recherches sur les propriétés des rayons chimiques de la lumière solaire. Paris. 8.*

Technologische Encyclopädie oder alphabetisches Handbuch der Technologie, der technischen Chemie und des Maschinenwesens. Zum Gebrauche für Kameralisten, Oekonomen, Künstler, Fabricanten und Gewerbtreibende jeder Art. Herausgegeben von J. J. Prechtl, k. k. wirkl. Regierungsrathe etc. Neunter Band. Kupfer — Metallgiesserei. Mit den Kupfertafeln 178-202. Stuttgart, 1838. Im Verlag der Cotta'schen Buchhandlung, Wien bei Gerold. gr. 8.

Grundriss der Mineralogie, für höhere Lehranstalten bearbeitet von Dr. Fr. Moldenhauer, Lehrer der Mineralogie und Chemie an der höheren Gewerb- und Realschule zu Darmstadt. Mit 5 Steindrucktafeln. Carlsruhe, 1838, bei Groos. 8.

Jahrbuch für Fabricanten und Gewerbtreibende, Physiker, Techniker, Pharmaceuten und Oekonomen etc. Verfasst von Hessler. Jahrgang 1838. Erste Lieferung. Prag, 1838.

Die Bleichkunst in ihrem ganzen Umfange etc. Anhang: Die Wachsbleichkunst. Theoretisch und praktisch dargestellt von August Neumann. Helmstädt, Fleckeisen'sche Buchhndl. 1839. 8.

Populäres Handbuch der industriellen Chemie. Von Payen. Verdeutscht von Dr. J. Hartmann. 2. Bd. Quedlinburg und Leipzig bei Basse. 1838. 8.

Ueber die Theorie der Chemie im Allgemeinen und die der Schwefelsäure insbesondere. Von J. Irinyi. Auf Kosten des Verfassers. (Den Naturforschern bei ihrer Versammlung zu Freiburg im Breisgau. Datirt: Berlin im September 1838.)

Procédés de Fabrication dans les Forges, appliqués particulièrement au service de guerre. Extrait du cours sur le service des officiers d'Artillerie, approuvé par le ministre de la guerre le 3. Août. 1838. Paris 1839. 22. B.

XLVIII.

Resultate der chemischen Untersuchung mehrerer sächsischer Hüttenproducte.

Von
C. M. KERSTEN,
Professor der analytischen Chemie zu Freiberg.

(Aus dem Jahrbuche für den Berg- und Hüttenmann auf das Jahr 1839.)

Seit den 12 Jahren, dass mir die Stelle eines Chemikers bei den hiesigen Königl. Hütten übertragen worden ist, habe ich, theils auf höhere, theils eigene Veranlassung, einen grossen Theil der Producte unserer Hüttenwerke ausführlichen chemischen Untersuchungen unterworfen.

Die Resultate derselben sind grossentheils in den Acten des Königl. Oberhüttenamtes zerstreut enthalten, und nur wenige, welche ich einigen Freunden mittheilte, und meiner deutschen Bearbeitung von *Berthier's Handbuche der metallurgisch-analytischen Chemie* beifügte, gelangten zur Kenntniss des hüttenmännischen Publicums, indem ich die Absicht hatte, zu seiner Zeit eine vollständige Uebersicht der Zusammensetzung unserer Hütten- und Amalgamir-Producte bekannt zu machen. — Dieselbe sollte von einer detaillirten Beschreibung der bei den verschiedenen Analysen befolgten Methoden begleitet sein, erstens, weil diess mir ein unumgänglich nothwendiges Erforderniss scheint, damit Andere in den Stand gesetzt werden, die resp. Richtigkeit der Analysen beurtheilen zu können; zweitens, um einige Beiträge zur analytischen Chemie zu liefern, indem die genaue Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung mancher Hüttenproducte zu den schwierigsten Aufgaben der Analyse der unorganischen Verbindungen gehört, und mein Wirkungskreis mir Gelegenheit darbietet, Erfahrungen in diesem Theile der analytischen Chemie zu sammeln. — Da jedoch bis zu endlicher Realisirung meiner Absicht noch einige Zeit vergehen könnte, so erlaube ich mir vorläufig, in diesem kleinen Aufsatze einige Analysen der Hüttenproducte von Freiberg und der Antonshütte, als Nachtrag zu der bekannten Abhandlung des Herrn Berg-Commissionsrathes Lampadius in *Karsten's Archiv für Bergbau und Hüttenwesen, Bd. III, 2. Reihe,* mitzutheilen.

A. *Producte von der Roharbeit.*

1. *Rohstein.*

Zur Untersuchung wurde ein charakteristisches Stück Freiberger Rohstein gewählt. Derselbe war auf dem Bruche von dunkelspeissgelber Farbe. Unter einem starken Vergrösserungsglase betrachtet, zeigte er sich aus einzelnen unbestimmt eckigen Körnern zusammengesetzt, ohne dass eine Spaltbarkeit nach gewissen Richtungen zu bemerken war. Ueberhaupt scheint der Freiberger Rohstein wenig Krystallisationsvermögen zu besitzen. Man findet nur bisweilen in Drusenräumen kleine nadelförmige Krystalle, und ich habe, ungeachtet vieler Bemühungen, niemals grössere bestimmbare Krystalle von Rohstein, durch langsames Erstarren bedeutender Quantitäten desselben, darstellen können.

Oefters nimmt man jedoch wahr, dass er in seiner Hauptmasse nicht gleichförmig ist, sondern in derselben einzelne dunklere Partieen liegen.

Der untersuchte Rohstein äusserte keine Wirkung auf den Magnet, und sein specifisches Gewicht war = 4,73.

100 Theile dieses Rohsteins wurden zusammengesetzt gefunden aus:

68,64	Eisen
19,01	Schwefel
6,02	Blei
1,80	Kupfer
1,40	Zink
2,50	Arsenik
0,18	Silber
0,21	Kohle
	Spur Antimon
99,76.	

2. *Rohstein von der Schlackenarbeit. (1836.)*

Der Rohstein, welcher von dem Umschmelzen alter Haldenschlacken auf der oberen Muldner Hütte fällt, ist in seiner Zusammensetzung von dem gewöhnlichen Rohstein etwas verschieden, indem er meistens einen geringeren Schwefelgehalt, dagegen aber einen grösseren Zinkgehalt als jener zeigt; auch habe ich bis jetzt noch niemals Arsenik in demselben gefunden.

Eine Analyse, welche im Jahre 1836 mit einem für

Schlackenrohstein charakteristischen Stücke angestellt wurde, gab folgendes Resultat:

69,00	Eisen
17,00	Schwefel
2,50	Blei
3,50	Kupfer
6,10	Zink
1,90	Antimon, Silber, Schlackentheile und Verlust
100,00.	

Nachdem ich im vorigen Jahre im Laboratorium des Hrn. Baron v. Berzelius auf dessen Vorschlag versucht hatte, chlorsaures Kali statt Königswasser zur Analyse der Schwefelungsstufen des Eisens anzuwenden, habe ich vor Kurzem die Analyse eines Schlackenrohsteines nach dieser sehr empfehlungswerthen Methode wiederholt und denselben in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

68,40	Eisen
17,30	Schwefel
2,30	Blei
3,40	Kupfer
6,20	Zink
0,16	Silber
0,21	Kohlenstoff
0,41	Kiesel
	Spur Mangan und Antimon
98,38.	

Die letztgenannten beiden Substanzen sind bis jetzt noch nicht unter den Bestandtheilen des Rohsteins aufgeführt worden; allein schon vor mehreren Jahren habe ich die Beobachtung gemacht, dass das aus den Auflösungen der Rohsteine gefällte Eisenoxyd bei der Wiederauflösung in Chlorwasserstoffsäure öfters gelatinöse Kieselerde zurücklässt.

Man könnte vielleicht vermuthen, dass diese Kieselerde von ein wenig Rohschlacke herrühren dürfte, welche dem untersuchten Rohstein adhärirt hätte; diess ist jedoch deshalb unmöglich, weil die Rohschlacke durch Behandlung mit einer concentrirten Auflösung von chlorsaurem Kali keine Zersezzung erleidet.

3.) Eisensaue, beim Umschmelzen alter Haldenschlacken gefallen. (1838.)

Herr Gewerkenprobirer Plattner hat zuerst die Beobachtung gemacht, dass dieses sehr interessante Hüttenproduct eine bedeutende Menge Kiesel enthält, und es ward dasselbe von ihm für Kieseleisen erklärt.

Da man jedoch bis jetzt noch keine Verbindung von Eisen und Kiesel dargestellt hat oder kennt, welche *frei von Kohlenstoff* war (vergl. *Berthier, met. analyt. Chemie Bd. 2, S. 219)*, und dieses Hüttenproduct sonach das erste kohlenstofffreie Kieseleisen gewesen wäre: so veranlasste mich dieser Umstand, die Analyse desselben zu wiederholen. Als Resultat ergab sich, dass das gedachte Hüttenproduct kein reines Kieseleisen sei, sondern *kieselhaltiges Roheisen;* denn Kohlensto ist ein wesentlicher Bestandtheil desselben. — Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs geschah nach einer neuen, von Hrn. v. Berzelius mir brieflich mitgetheilten Methode, durch Behandlung des Productes mit Kupferchlorid. Das mehrgedachte Product ist stark metallischglänzend, silberweiss, im Bruche blättrig, spröde, und nur in dünnen Blättchen etwas dehnbar, überhaupt manchen Abänderungen des weissen Roheisens ähnlich. Es läuft an der Luft schnell gelb an, besitzt ein specifisches Gewicht von 7,168 bis 7,17 und besteht in 100 Theilen aus:

87,623	Eisen
8,871	Kiesel
0,942	Schwefel
0,180	Aluminium
1,891	Kohlenstoff
	Spur Kupfer, Arsenik und Mangan
99,507.	

4. Rohschlacke von der Muldner Hütte. (1834.)

Zur Analyse wurde ein Stück guter saigerer Rohschlacke verwendet. Dieselbe war ganz homogen, im Bruche dicht besass eine schwarzbraune Farbe, Glasglanz, zum halbmetallischen Glanze geneigt, und eine schwache krystallinisch körnige Structur. Ihr specifisches Gewicht betrug 3,41. — Diese Schlacke wurde zusammengesetzt gefunden aus:

45,000	Kieselerde
43,000	Eisenoxydul
1,700	Thonerde
5,200	Baryterde
3,800	Manganoxydul
0,500	Bleioxyd
0,200	Schwefelsäure
0,003	Silber
	Spur von Kalkerde, Talkerde u. Fluor
99,403.	

In einer anderen Rohschlacke, welche im August 1836 auf der Halsbrücke gefallen war, wurde gefunden:

45,000	Kieselerde
37,620	Eisenoxydul
10,510	Kalkerde
2,900	Thonerde
1,410	Baryterde
2,000	Talkerde
0,400	Bleioxyd
0,003	Silber
	Spur Kupferoxyd und Manganoxyd
99,843.	

Beide Analysen zeigen, wie verschiedenartig die Rohschlacken hinsichtlich der Basen sein können; selten sind sie reine Bisilicate, sondern meistens mit geringen Mengen von Singulosilicat gemengt.

B. Producte von der Bleiarbeit.

5. Bleistein.

Während die Rohsteine in ihrer Zusammensetzung in der Regel keine grossen Verschiedenheiten zeigen, variirt diese bei den Bleisteinen öfters bedeutend, je nachdem nämlich die Bleierze und der Rohstein für die Beschickung zur Bleiarbeit, mehr oder weniger stark verröstet und die Bleisteine mehrmals verändert worden sind.

Bleistein, welcher im Jahr 1834 auf der Halsbrückner Hütte gefallen war, wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	31,24	Eisen
	28,26	Blei
	21,41	Schwefel
Latus	80,91	

Transport	80,91	
	11,31	Kupfer
	3,21	Antimon
	1,70	Arsenik
	0,82	Zink
	0,80	Mangan
	0,20	Silber
		Spur Nickel
	98,95.	

Zur Zerlegung der Bleisteine, überhaupt zur Analyse der Verbindungen von Schwefelblei mit anderen Schwefelmetallen, ist das chlorsaure Kali nicht anwendbar.

Die Analyse geschieht am leichtesten und sichersten mittelst Chlorgases.

6. Bleischlacken. (1834.)

Die untersuchte Bleischlacke war ganz gleichförmig, besass eine dunkelschwarzbraune Farbe, halbmetallischen Glanz und ein spec. Gewicht von 3,87. 100 Theile derselben wurden zerlegt in:

30,50	Kieselerde
55,74	Eisenoxydul
5,10	Thonerde
—	Kalkerde
—	Talkerde
4,00	Bleioxyd
0,85	Kupferoxyd
2,20	Manganoxydul.
98,39.	

Der Silbergehalt dieser Schlacke betrug im Centr. ¼ Loth. Der Bleioxydgehalt der Bleischlacken ist sehr verschieden und steigt zuweilen bis 7,5 p.C.

7. Bleispeise von der Halsbrückner Hütte. (1834.)

Dieses Product, welches sich seit einigen Jahren seltener und in geringerer Menge als früher bildet, besitzt eine weisse, in's Röthliche sich ziehende Farbe, Metallglanz, ist dicht, zuweilen strahlig wie weisses Roheisen, und spröde. Das specifische Gewicht einer strahligen Abänderung der Bleispeise fand ich zu 6,75. 100 Theile wurden zerlegt in:

51,00	Eisen
20,10	Arsenik
14,90	Nickel (kobalthaltig)
10,10	Blei
1,25	Kupfer
1,02	Schwefel
0,05	Silber
	Spur Antimon
98,42.	

8. *Bleispeise von der Antonshütte.*

Bei der Bleiarbeit auf der Antonshütte erzeugte sich früher stets eine verhältnissmässig grosse Menge graulich-weisser, metallischer, spröder Bleispeise, über deren chemische Zusammensetzung, besonders aber über deren Nickelgehalt sehr abweichende Angaben stattfinden. So fand ich z. B. den Nickelgehalt dieses Productes im Jahre 1836, zwischen 10 und 11 p.C., während Herr Berg-Commissionsrath Lampadius denselben zu 23,72 und Herr Gewerkenprobirer Plattner zu 35,6 p.C. gefunden haben.

Dieser Umstand veranlasste mich zu einer Wiederholung der Analyse dieses Productes. Die Zerlegung geschah mittelst Chlorgases, und die Scheidung des Kobaltoxyduls vom Nickeloxyd nach der Methode von Winkelblech, welche genauere Resultate als die Scheidungsmethoden von Laugier und Philipps gewährt.

100 Thleile Bleispeise wurden zerlegt in:

37,21	Eisen (etwas manganhaltig)
22,72	Nickel
18,40	Arsenik
11,10	Blei
6,14	Kobalt
2,20	Schwefel
1,10	Kupfer
0,08	Silber
98,95.	

Da auch diese Analyse wiederum einen von den oben angeführten, abweichenden Nickelgehalt anzeigt, so ist diese Speise wahrscheinlich nur ein chemisches Gemenge mehrerer Arsenikmetalle. Indessen bemerkt man in derselben zuweilen ausgebildete kleine Krystalle, deren Seltenheit jedoch keine genaue chemische Untersuchung erlaubt.

9. Werkblei von der Halsbrücke. (1836.)

Ein dem Ansehen nach sehr reines Werkblei, aus der Mitte des Stichtiegels, wurde in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

92,37	Blei
1,72	Antimon
1,10	Zink
1,25	Kupfer
0,87	Arsenik
0,82	Eisen
0,61	Silber
98,74.	

Das Werkblei ist ein chemisches Gemenge, in welchem die einzelnen Metalle, wie mehrfache Versuche gezeigt haben, nicht gleichförmig verbunden sind. Diejenigen Metalle, welche das grösste specifische Gewicht besitzen, nämlich Silber und Kupfer, senken sich bei der flüssigen Legirung nach dem tiefsten Puncte des Stichtiegels, was bei der Wegnahme einer Probe zu einer chemischen Analyse berücksichtigt werden muss.

10. Werkblei von der Antonshütte. (1832.)

Im genannten Jahre zeigte die Administration der Antonshütte dem Königl. Oberhüttenamte an, dass bei dem Abtreiben der Werke ein auffallender, stechender Geruch bemerkbar sei. In Folge dessen stellte ich eine chemische Untersuchung dieses Werkbleies an, welche folgendes Ergebniss lieferte. 100 Theile wurden zerlegt in:

95,40	Blei
2,20	Antimon
1,10	Eisen
0,60	Mangan und Zink
0,70	Silber und Verlust
	Spur Schwefel
100,00.	

Durch die Probe auf trocknem Wege wurde der Silbergehalt zu 20 Loth im Centner gefunden.

Der erwähnte, beim Abtreiben dieses Werkbleies wahrgenommene Geruch rührte sehr wahrscheinlich von der Oxydation des Antimons her; denn bei dessen Verbrennung und Verflüchtigung ist bekanntlich stets ein mehr oder weniger starker, stechender Geruch wahrzunehmen. Bemerkenswerth

ist bei dem untersuchten Werkbleie der starke Eisengehalt und der gänzliche Mangel des Arseniks.

C. *Producte der Treibearbeit.*

11. *Blicksilber von der Muldner Hütte im Jahre 1832.*

Dasselbe wurde zusammengesetzt gefunden aus:

93,00	Silber
2,14	Kupfer
1,60	Blei
1,40	Arsenik
1,00	Zink
0,50	Eisen
	Spur Antimon
99,64.	

Das untersuchte Blicksilber enthielt nur eine Spur Antimon; indessen sind in diesem Producte meistens noch bestimmbare Mengen von diesem Metalle enthalten. Auffallend ist der nicht unbedeutende Arsenikgehalt, den ich in späterer Zeit niemals wieder so hoch gefunden habe.

12. *Gelbe Bleiglätte von der Muldner Hütte.*

Das untersuchte Stück war von der Brust des Treibeherdes genommen und wurde vor der Analyse von dem dunkleren Ueberzuge auf der Oberfläche befreit. In 100 Theilen dieser Glätte wurden gefunden:

96,210	Bleioxyd
1,310	Zinkoxyd
1,210	arsenige Säure
0,410	Eisenoxyd
0,820	Kupferoxyd
0,003	Silberoxyd
	Kohlensäure (unbestimmt)
99,963.	

Die quantitative Bestimmung des Kupfergehaltes der Bleiglätten geschieht am leichtesten, und zugleich sehr genau, durch wiederholte Digestion mit kohlensaurem Ammoniak, nach dem Vorschlage von Bischof.

Mehrfache Versuche, um völlige Gewissheit darüber zu erhalten, in welchem Zustande sich das Silber in den Glättsorten, nach deren Pulvern und Schlämmen, befinde, führten zu dem Resultate, dass dieses Metall darin als *Oxyd* enthalten ist.

Wird silberreiche Bleiglätte wiederholt mit kaustischem Ammoniak behandelt, so kann das Silberoxyd dadurch so vollkommen ausgezogen werden, dass die Rückstände, nach dem Reduciren, beim Abtreiben auf der Capelle, keine Spur von Silber mehr zeigen.

D. Producte der Bleisteinarbeit.

Im Jahre 1834 versuchte man auf der Antonshütte bei der Bleisteinarbeit, um einen kupferreichen Kupferstein zu erzeugen, einen Zuschlag von 3,62 p.C. Wascheisen zu den verrösteten Bleisteinen. Um genau zu erfahren, welchen Einfluss dieser Zuschlag auf den ausgebrachten Kupferstein gehabt habe, wurde nicht nur dieser, sondern auch der Kupferstein, welcher ohne Eisenzuschlag bei der Bleisteinarbeit gefallen war, einer chemischen Untersuchung unterworfen.

13. Kupferstein ohne Eisenzuschlag.

Derselbe besass eine dunklere Farbe, war dichter, zeigte viel weniger haarförmig ausgeschiedenes Kupfermetall und zersetzte sich schwieriger bei der Behandlung mit Säuren, als der Kupferstein von der Bleisteinarbeit mit Eisenzuschlag. Seine Zusammensetzung war folgende:

44,00	Eisen
11,20	Schwefel
27,80	Kupfer
9,80	Blei
4,40	Nickel
1,10	Arsenik
1,70	Zink, Silber u. Verlust
100,00.	

14. Kupferstein mit Eisenzuschlag.

Der Kupferstein mit 3,62 p.C. Eisenzuschlag war heller als jener, blasig und enthielt viel ausgeschiedenes Kupfer; er bestand in 100 Theilen aus:

	40,10	Eisen (etwas manganhaltig)
	9,10	Schwefel
	33,20	Kupfer
	7,10	Blei
	8,20	Nickel mit Kobalt
Latus	97,70	

Transport	97,70	
	1,10	Arsenik
	1,20	Zink, Spuren von Wismuth, Silber und Verlust
	100,00.	

Nach diesen Analysen ist also der mit Eisenzuschlag erzeugte Kupferstein nahe an $5\frac{1}{2}$ p.C. reicher an Kupfer als der ohne Eisenzuschlag, und der beabsichtigte Zweck war sonach erreicht worden, weshalb auch von diesem Zuschlage wiederholt bei der Bleisteinarbeit im Jahre 1836 auf der Antonshütte Anwendung gemacht wurde. Zu bemerken ist jedoch, dass der Kupferstein, mit Eisenzuschlag erhalten, aber auch fast 4 p.C. reicher an Nickel war, wonach es also den Anschein hat, als schlage das Eisen den Nickel eben so aus seiner Verbindung mit Schwefel und manchen Metallen nieder, als das Kupfer.

E. Producte von der Schwarzkupferarbeit.

15. Schwarzkupfer von der Antonshütte. (1834.)

Das im Jahre 1834 auf der Antonshütte erzeugte, sehr unreine Schwarzkupfer war in 100 Theilen, wie folgt, zusammengesetzt:

48,00	Kupfer
20,00	Blei mit einer Spur Antimon
19,00	Nickel
5,07	Eisen
0,70	Kobalt
8,50	Schwefel
0,26	Silber
	Spur Wismuth
101,53.	

Der Ueberschuss in der Analyse hat wahrscheinlich seinen Grund in einer zu hohen Bestimmung des Kupfers. — Eben so befremdend als unwillkommen erschien der grosse Schwefelgehalt dieses Schwarzkupfers. Die bedeutende Menge Nickel, welche sich in diesem Producte angesammelt hat, erklärt sich wohl dadurch, dass dieses Metall sehr wenig Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, sich sogleich beim ersten Schmelzen der Erze in den Stein begiebt und mit diesem durch die folgenden Schmelz- und Röst-Arbeiten durchgeht, ohne Ver-

luste, weder durch Verbrennen noch durch Verschlacken, zu erleiden.

F. Producte von dem Amalgamirwerke zu Halsbrücke.

16. Amalgam.

Ausgepresstes festes Amalgam zeigte folgende chemische Zusammensetzung:

84,20	Quecksilber
11,00	Silber
3,50	Kupfer
0,70	Antimon
0,20	Zink
0,10	Blei und
	Spur Schwefel
99,70.	

17. Amalgamirlauge.

Die Versuche, welche ich zu verschiedenen Zeiten anstellte, um Gewissheit darüber zu erhalten, ob die gewöhnliche Amalgamirlauge Silber und Arsenik oder dessen Säuren enthalte, und ob überhaupt die Amalgamirlauge einen Silberverlust bei der Amalgamation veranlasse, lieferten das Resultat, dass diese Lauge weder Spuren von Silber noch von arsenig- oder arseniksauren Salzen enthält.

XLIX.

Ueber die Verflüchtigung des Goldes und Silbers, vorzüglich durch die Röstprocesse, nebst Mittheilung einiger diesen Gegenstand betreffenden älteren Erfahrungen und neueren Versuche.

Von

W. A. LAMPADIUS.

Obgleich man seit älteren Zeiten das Gold und Silber unter den feuerbeständigen Metallen anfzustellen pflegte, so kann man diese Metalle doch nur bedingungsweise als feuerbeständig bezeichnen, und wenn Kunkel das Gold wochenlang in dem Feuer eines Glasofens ohne Gewichtsverlust schmelzend erhielt, so bemerkten hingegen schon Agricola und Erker, dass

dasselbe durch Arsenik verflüchtigt werden könne, und nannten letzteres daher den Räuber edler Metalle. In neueren Zeiten hat man Gold und Silber auch schon für sich in sehr hohen Temperaturen, wie in Sauerstofffeuer, durch elektrische Einwirkung, durch Brennspiegelhitze u. d. m., und zwar am leichtesten das Silber verdampfen sehen, und wir können wohl jetzt nur festsetzen: Gold und Silber verdampfen nicht, wenn sie bei einer so eben zu ihrem Flüssigwerden erforderlichen Temperatur behutsam eingeschmolzen werden.

Meine langjährigen Beschäftigungen bei den Freiberger Silberprocessen, so wie manche selbst unternommene Versuche haben mir folgende sichere Erfahrungen über das Verhalten des Silbers im Schmelzfeuer zu eigen gemacht:

a) Wird Silber in offenen hessischen Graphit- oder Thontiegeln bei der Hitze, in welcher es treibt, d. i. sich auf der Oberfläche kreisförmig bewegt, wozu anfangende Weissglühhitze gehört, erhalten, so erhebt sich ein obgleich schwacher Rauch über demselben, und es verliert, selbst als Feinsilber, je nach der Dauer des Treibens mehr oder weniger am Gewicht. Bei Goldscheideversuchen, welche ich im Jahre 1809 im chemischen Laboratorium der Bergakademie unternahm, wurden unter andern, um den Schmelzpunct des Silbers nach meinem Photometer zu bestimmen, 10 Mark armen güldischen Silbers in einem hessischen unbedeckten Tiegel 2 Stunden lang bei 50 bis 62° des Photometers, d. i. nahe an der Hitze der Glasöfen, im Flusse erhalten. Bei diesem Schmelzen erlitten die 10 Mark Feinsilber 3,2 Loth = 2 p.C. Abgang.

b) Wird das 12- bis 13löthige Kupfersilber, z. B. Tellersilber von der Amalgamation, auf ähnliche Weise mit Kohlenstaub halb bedeckt, im Treiben erhalten, so beträgt der Silberverlust in einigen Stunden durchschnittlich 1 p. C. (s. *Winkler über die europäische Amalgamation S. 134.*), und man findet einen Theil des verflüchtigten Silbers in dem Fluggestübe der über den Schmelzöfen angebrachten Condensations-Kammern. 100 Theile eines solchen Fluggestübes gaben mir bei dessen Analyse 18,10 Silber, und zwar als fein zertheilten *metallischen* Silberstaub, welches mir dadurch bewiesen wurde, dass, nach-

tet, dass sich (*s. S. 8. 9. d. Erdm. J. Bd. 11.*) Irid und Platin mit dem Golde im Sauerstofffeuer ohne Verlust legiren lassen.

Noch merkwürdiger als voriges Verhalten des Silbers und Goldes muss uns nun die leichte Verdampfung dieser Metalle bei geringeren Hitzegraden, z. B. *bei dem Rösten* gold- und silberhaltiger Erze und Hüttenproducte erscheinen. Erfolgte diese nur durch *Mitverflüchtigung durch Chlor*, *schweflige Säure*, *arsenige Säure*, *Salpetersäure* u. d. m., so würde sie leichter zu erklären sein. Da aber sogar Gold aus reinem Quarz bei der Röstung entweicht, so muss eine solche Verflüchtigung durch irgend eine andere Ursache als durch Anziehung der aufsteigenden Dämpfe oder Gase genannter Körper gegen Gold und Silber veranlasst werden.

Schon seit älteren Zeiten waren dergleichen Röstverluste den Gold- und Silberhüttenleuten bekannt. Um z. B. den Silberverlust bei den Röstprocessn zu ermitteln, wurden auf den Freiberger Hüttenwerken öfters besondere genaue Untersuchungen angestellt, deren Resultate ich hier, aus den Oberhüttenamtsacten gezogen und von mir zum Theil selbst mit gesammelt, mittheilen will.

a) Der Silberverlust bei dem Rösten einer aus dürren und bleiischen Erzen bestehenden Röstpost von 1369 Cent. à 7 Loth Silbergehalt in Flammenöfen betrug nach genauen Proben 0,57 p. C., wobei bemerkt werden muss, dass die Röstung dieses Erzquantums sehr behutsam erfolgte. Bei stärkerer Röstung ergab sich oft ein stärkerer Verlust von 1,2—1,5 p. C.

b) Bei dem Rösten von 600 Cent. 4löthigem Rohstein in Roststätten fand ein Silberverlust von 0,89 p. C. statt.

c) Bei einem durch Hrn. Oberschiedsguardein Winkler bereits im Jahre 1826 auf oberhüttenamtliche Anordnung höchst sorgfältig mit 12 Cent. 6¼löthiger Freiberger Amalgamirbeschickung in Hinsicht auf Silberverlust bei der Amalgamation durchgeführten Versuche ergab sich bei dem Rösten ein Verlust von 2,3 p. C. Ich habe mehrfach nachgewiesen, dass derselbe grösstentheils in verflüchtigtem Chlorsilber besteht. In den Fluggestübekammern über den Röstöfen besteht der Röstflugstaub zwar auch aus viel mit aufgeflogenen Erztheilchen; in einer oben am Ende der

Röstofenesse angebrachten Verdichtungskammer aber fand sich derselbe reicher an Chlorsilber.

d) Auf der Königlichen Antonshütte bei Schwarzenberg wurden 4 Versuche zur Ermittlung des in Rede stehenden Silberverlustes angestellt. Die erste *bleiische* Silbererzbeschickung, zum Rösten vorgelaufen, wog 334 Cent. und hielt 170 M. 8 L. 3 Q. Silber; die zweite von 129¾ C. dürres Erz allein hielt 169 M. 5 L.; die dritte von 240½ C. hielt 170 M. 7 L. 3 Q., und die vierte von 182¼ C. enthielt 172 M. 5 L. 3 Q. Silber.

Diese allerdings silberreichen Beschickungen gaben Röstverlust: No. 1. 1,97 p.C.; No. 2. 7,60 p.C.; No. 3. 4,03 und No. 4. 3,19 p.C.; mithin alle 4 Posten durchschnittlich 4,19 p.C. an Silber. Dergleichen verschiedene Verluste hängen unstreitig von den doch nicht immer gleich zu haltenden Röstgraden, vorzüglich aber auch von der Beschaffenheit der Erze ab. So enthielt hier die Post No. 2., welche den grössten Verlust an Silber erlitt, kein Blei; die übrigen Posten waren mit Bleiglanz beschickt.

e) Ueber den Silberverlust beim Rösten der sehr zinkreichen Erze auf der Sala-Silberhütte in Westmannland theilt Winkler, s. dessen *Nachrichten über die Schmelzprocesse in Sala in Erdm. J. B. 1, S. 467*, folgende Data mit:

1) Die Schliche gaben einen Verlust von 10 p.C.
2) Die Stufferze — — — 4 —
3) Durchschnittlich wird der Röstverlust zu 7 p.C. angenommen, und ihn zu umgehen, führte man zu Sala die Niederschlagsarbeit ein. Bei der Angabe dieser Verluste muss jedoch bemerkt werden, dass die Röstöfen *ohne Fluggestübekammern* waren, und daher das in solchen noch wieder zu sammelnde Silber nicht mit in Anschlag kam. Uebrigens ist bekannt genug, dass bei der Röstung in Flammenöfen feine Erztheilchen mechanisch mit aufsteigen und dass dieses bei der Röstung von derben Erzen und Lechen in Roststätten nicht stattfinden kann.

Wenn nun, wie oben gesagt, dergleichen Röstverluste bisher schon bekannt waren, so mussten die neueren Mittheilungen des

Kaiserl. russischen Bergwerkschefs, Hrn. v. Tscheffkin, dass *Gold- und Silberverluste bei den Röstungsprocessen weit grösser, als man dieselben bisher annahm*, seien, die Aufmerksamkeit der Hüttenleute in einem hohen Grade erregen. Man sehe hierüber dessen Abhandlung: *Ueber den Gold- und Silberverlust bei den Röstarbeiten. A. d. Russ. übers. Weimar 1836*, nach. Ich hebe einige der hierher gehörigen merkwürdigsten Angaben hier aus. Zuerst S. 8 findet sich der Bericht des Hrn. Bergingenieur Obristl. von Marwinsky zu Katharinenburg über den güldischen Silberverlust bei dem Probiren ungerösteter und gerösteter Rohsteine. Diesem nach hielt der *ungeröstete* Rohstein $13\frac{56}{96}$ Solotnik Silber und $\frac{80}{96}$ Solotnik Gold im Pud; im Ganzen $14\frac{30}{96}$ Sol. güldisches Silber. Wurde derselbe Rohstein in einem zugedeckten Tiegel abgeröstet, so gab er bei dem Probiren nur 13 Sol. Silber und $\frac{64}{96}$ Sol. Gold, zusammen also $13\frac{64}{96}$ Sol. güldischen Silbergehalt, und nach der Abröstung unter der Muffel auf einem Röstscherben noch weniger, nämlich $10\frac{80}{96}$ Sol. Silber und $\frac{32}{96}$ Sol. Gold, zusammen $11\frac{16}{96}$ Sol. güldischen Silbergehalt.

Der Silberverlust bei der Abröstung im Tiegel betrug also 4,3 p.C. und der Goldverlust 20 p.C.; bei dem Abrösten unter der Muffel aber 20,3 Silber und 40 p.C. Gold. Nach S. 10 und 11 gaben Versuche das Resultat, dass, je vollkommener die Abröstung der Silber- und Golderze und Producte erfolgt, desto mehr steigt der Verlust, besonders an Gold, welches bei zwei Versuchen *sogar gänzlich verloren ging*. Die Versuche wurden mit silber- und goldhaltigen Rohsteinen, theils mit zerstückten in Roststätten, theils mit gepochten in Flammenöfen angestellt, und es ergab sich bei sieben solcher Grossversuche: a) *Silberverlust* $2\frac{1}{4}$, 3, $11\frac{1}{2}$, $11\frac{1}{2}$, 23, 25 und 28 p.C. *Goldverlust* 32, 42, 43, 43, 62, ja sogar 100 und wiederholt 100 p.C. Das Fluggestübe der Kammern enthielt zwar etwas Silber, aber *kein Gold* (?). Ausser diesen Grossversuchen wurden noch mehrere durch v. Marwinsky im Kleinen unternommene Versuche, bei welchen man Goldpulver mit silberhaltigem Kies, mit Eisenspath und Schwefel in mancherlei Verhältnissen mengte, durchgeführt, wobei sich ebenfalls (s. S. 15) Goldverluste von 16 bis 29 p.C. sollen eingefunden haben. Der Wichtigkeit des Gegenstandes wegen stimme ich ganz für den

S. 16 der mir vorliegenden Schrift ausgesprochenen Wunsch: „dass derselbe durch mehrere an verschiedenen Orten anzustellende Versuche näher ergründet werden möchte; um dadurch auszumitteln, ob der Verlust *wirklich so stark* ist, wie es die in Russland ausgeführten Versuche darthun."

Ehe dieser Wunsch in Erfüllung geht, mögen hier einige durch Winkler auf meine Veranlassung unternommene Versuche über den *Röstverlust goldhaltiger Gemenge* ihren Platz finden.

Ich löste reines Gold in Salpetersalzsäure auf und fällte dasselbe aus der verdünnten Auflösung durch schwefelsaures Eisenoxydul. Das sehr oft ausgesüsste und getrocknete Goldpulver wurde in 3 Theile getheilt und jeder Theil innig gemengt mit No. 1, feinem Quarzmehl; No. 2 mit silberfreiem Eisenkiespulver und No. 3 mit reinem gepulverten Arsenikkies. Roh mit Probirblei durch Hrn. O. Schiedsguardein Winkler unter Zusatz von etwas Borax angesotten und abgetrieben, gab das künstliche Erz No. 1, 145, 75 Loth; No. 2, 146 Loth und No. 3, 152, 25 Loth Feingold.

Es wurde nun jede der drei Erzsorten $\frac{1}{4}$ Stunden lang bei steigender Hitze unter der Muffel abgeröstet, und zwar No. 1 ohne allen Zuschlag; No. 2 und 3 aber mit einem kleinen Zusatz von Kohlenstaub. So erfolgte die Abröstung völlig bis zum Aufhören jeder Spur von Rauch. Die Probirung der gerösteteten Erze gab nun in No. 1, 140, 10 L.; in No. 2, 141, 00 L. und in No. 3, 145, 75 L. Gold an. Mithin hatte No. 1, 3,60 p.C. No. 2, 3,42 p.C. und No. 3, 4,27 p.C. Goldverlust durch die Röstung erlitten. Es war also auch aus dem Quarz ohne allen Gehalt flüchtiger Stoffe Gold in ziemlich derselben Menge als aus den schwefel- und arsenikhaltigen Fossilien aufgestiegen. Haben wir nun auch keine so grossen Goldverluste, wie oben angegeben, erhalten, so erscheint derselbe doch gross genug, um zu weitern sorgfältigen Untersuchungen des fraglichen Gegenstandes Veranlassung zu geben.

L.

Darstellung des Titans aus Titaneisenschlacke.

Von
A. WERNER.

Die Schlacke wird in grobe Stücke zerschlagen und mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme so lange behandelt, indem man die concentrirte Lauge des Eisenvitriols von Zeit zu Zeit abgiesst, als selbige darauf noch stark einwirkt.

So wie die Einwirkung der Säure auf die Schlacke längere Zeit gedauert hat, werden die Krystalle des Titanmetalls blossgelegt, so, dass sowohl der Kohlenstoff des Eisens als auch das in glänzenden Flimmern sich ausscheidende Eisensilicat vollkommen abgeschlämmt werden kann. Wenn die Schwefelsäure auf die Schlacke nur noch schwach einwirkt, beginnt man die weitere Zerlegung derselben mit Königswasser in gelinder Wärme, durch welches das Eisenoxydulsilicat vollkommen aufgeschlossen wird, so, dass zuletzt nur noch der Kohlenstoff, als Skelett, kleine Stückchen der Schlacke repräsentirt und die Kieselerde in grössern und kleinern Stückchen mit den Metallen unvermengt sich vorfindet.

Man giesst jetzt die Eisenoxydlösung ab, wäscht mit Wasser vollkommen aus, schlämmt so viel als möglich, und giebt dann sämmtliche Pulver in eine Schale, wo der Kohlenstoff mit einer weichen Substanz, am besten zugerundeten Korkstöpfeln, zu feinem Pulver zerrieben und abgeschlämmt wird, was auch ganz vollkommen gelingt. Es bleibt noch die Abscheidung der Kieselsäure übrig, wovon die grössern Stückchen ausgelesen, die kleinen als feines Pulver dabei befindlichen durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali vollkommen entfernt werden können und das Metall rein zurücklassen.

Nachschrift.

Vorstehende Abhandlung erhielt ich durch Hrn. W. Batka in Prag zugleich mit der betrübenden Nachricht von dem plötzlichen Tode ihres Verfassers, der mir noch wenige Tage vorher seinen bevorstehenden Abgang von Prag angezeigt und von seinen Aussichten für die Zukunft Nachricht gegeben hatte.

Eine kurze Mittheilung über die Lebensverhältnisse des Frühverblichenen aus der Feder Hrn. Batka's mag als ein ehrendes Zeugniss für sein Streben hier einen Platz finden.

K.

Anton Werner, aus Kesmark in Ungarn gebürtig, *Magister Pharmaciae*, starb am Blutschlage in Folge grosser Vollblütigkeit in der Nacht des 4. zum 5. December 1838 in seinem 27. Lebensjahre in Lieben nahe bei Prag, wo er mein chemisches Laboratorium zu meiner vollen Zufriedenheit anderthalb Jahre verwaltete. Mit den frohesten Hoffnungen für seine Zukunft beschäftigt und der Freude, sein Vaterland wiederzusehen, wo ihn der Ruf und der ehrenvolle Antrag eines bedeutenden Mannes hinzog, überraschte ihn der Tod in der gemüthlichsten Aufregung als kräftigen jungen, blühenden Menschen, lebensfroh einem ersehnten Ziele entgegeneilend, drei Tage vor seiner bestimmten Abreise plötzlich und erfüllte mein ganzes Haus und seine Umgebung und selbst die, welche ihn und sein biederes, offenes Benehmen nur wenig kannten, mit der herzlichsten Theilnahme. Werner's Tod ist aber auch für die wissenschaftliche Welt nicht ohne Interesse. Er hatte sich in meinem Hause zuerst und nicht ohne Glück auf der literarischen Laufbahn versucht, seine Arbeiten sind überdacht gewesen und er berechtigte bei seiner Jugend, seinem Ehrgeize und seinem lobenswerthen Eifer für die Wissenschaft, zu den schönsten Hoffnungen. Sein besonderes Verdienst dabei ist: dass, was er war, er sich selbst und seinem grossen Fleisse verdankte, da er während seiner Lehrzeit sowohl als seiner pharmaceutischen Laufbahn nur wenig Gelegenheit fand, seine Vorliebe für praktische Chemie zu befriedigen, bis er diese in der chemischen Fabrik des Dr. Wagner in Pesth fand und in der meinigen auch sein wissenschaftliches Interesse durch die Erlaubniss gesteigert wurde, interessante Arbeiten und Erfahrungen mittheilen zu dürfen. Ich bin überzeugt, dass Werner ein tüchtiger Chemiker geworden wäre und dass die Wissenschaft durch seinen allzufrühen Tod an ihm einen braven Mitarbeiter verloren hat! — W. Batka.

LI.

Ueber Chlorchrom und Selenquecksilber.

Von

H. ROSE.

Hr. H. Rose hielt in der Sitzung der Berliner Akademie vom 15. Octob. zwei Vorträge:

I. Ueber Chlorchrom.

Den beiden Modificationen des grünen Chromoxyds $\ddot{Cr}$ entsprechen vollkommen zwei Modificationen des dem Chromoxyde analog zusammengesetzten Chlorchroms $Cr\,Cl_3$.

Die eine Modification erhält man, wenn man das nicht geglühte Chromoxyd in Chlorwasserstoffsäure auflöst und die Auflösung abdampft. Man bekommt eine dunkelgrüne zerfliessliche Masse, die, ohne sich zu zersetzen, sehr schwer ihren Wassergehalt verliert. Bei einer Temperatur indessen von ungefähr 200° C. bläht sie sich sehr auf und bekommt eine pfirsichblüthrothe Farbe; wird sie stärker beim Zutritt der Luft erhitzt, so verwandelt sie sich unter Entwickelung von Chlor in Oxyd. Die pfirsichblüthrothe Masse zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Wird dieses Chlorchrom mit Schwefelsäure erwärmt, so verwandelt es sich in schwefelsaures Chromoxyd und alles Chlor entweicht vollständig als Chlorwasserstoffsäure.

Erhitzt man dieses auflösliche Chlorchrom in einer Atmosphäre von Chlorgas, so verwandelt es sich, ohne seine pfirsichblüthrothe Farbe zu verlieren, in eine andere Modification, welche ganz unlöslich in Wasser ist. Man erhält indessen diese unlösliche Modification des Chlorchroms von ausgezeichneter Schönheit, wenn man dieselbe auf die Weise darstellt, dass man ein Gemenge von Chromoxyd und Kohle in einem Strome von Chlorgas glüht. Es bildet sich dann ein Sublimat, das aus einzelnen Krystallschuppen besteht, die einen starken Glanz und eine vortreffliche Farbe besitzen.

Diese Modification des Chlorchroms ist unlöslich in Wasser und verändert sich an der Luft gar nicht. Durch Schwefelsäure wird sie nicht zersetzt. Uebergiesst man sie mit verdünnter Säure, so kann man sie damit nicht nur, ohne dass sie sich verändert, erhitzen, sondern die verdünnte Säure kann

durch Abdampfen concentrirt und die concentrirte Säure vom unzersetzten Chlorchrom abdestillirt werden. — Beim Glühen an der Luft wird sie, wie die andere Modification, unter Chlorentwickelung in Chromoxyd verwandelt.

II. *Ueber das Selenquecksilber aus Mexico.*

Del Rio und Kersten haben schon einiger Quecksilberfossilien aus Mexico Erwähnung gethan, welche Selen enthalten; sie scheinen aber bis jetzt nur in geringer Menge dort vorgekommen zu sein.

In neuerer Zeit erhielt Hr. Ehrenberg eine Sendung von Mineralien durch Hrn. Carl Ehrenberg, Rendanten des Bergamtes vom Mineral del Monte in Mexico, unter welchen sich eine Reihe von Quecksilbererzen befand, die zu *San Onofre* gefunden worden und welche dort in solcher Menge vorzukommen scheinen, dass man das Quecksilber im Grossen aus diesen Erzen darzustellen beabsichtigt. — Das Quecksilbererz ist an Farbe und Glanz dem Fahlerze sehr ähnlich und kommt ohne Zeichen eines blättrigen Bruches im Kalkspath und Schwerspath eingesprengt vor, von welchem letzteren es sehr schwer für eine quantitative Analyse zu trennen ist. Es ist vollständig flüchtig; das Sublimat ist, auch zu Pulver gerieben, schwarz, ohne einen Stich ins Röthliche.

Das Fossil besteht aus Selenquecksilber und Schwefelquecksilber, und die quantitative Analyse zeigte, dass sehr annähernd 1 Atom des ersteren mit 4 Atomen des letzteren darin enthalten ist. — Es ist indessen wahrscheinlich, dass beide, als isomorphe Körper, sich in allen Verhältnissen verbinden können.

LII.

Beiträge zu den Erfahrungen über die Anwendung erhitzter Gebläseluft bei verschiedenen, vorzüglich bei den Freiberger Schmelzprocessen.

Von

W. A. LAMPADIUS.

Unter allen hüttenmännischen Erfindungen der neuen Zeit hat wohl keine in einem höheren Grade die Aufmerksamkeit

der Schmelzverständigen erregt, als die von Nelson zuerst versuchte und zur Ausführung gebrachte Erhitzung der Gebläseluft. Es ist kaum ein Jahrzehend seit dieser Erfindung verflossen und schon finden wir selten ein bedeutendes Schmelzhüttenwerk in Europa, in welchem nicht dieser Gegenstand bearbeitet und häufig mit dem besten Erfolge angewendet worden wäre. Nun finden sich zwar mehrere öffentliche Mittheilungen über diesen neuen pyrologischen Industriezweig in diesem Journale, so wie in anderen Zeitschriften und in besonderen Werken *). Da indessen die Anwendung erhitzter Gebläseluft noch nicht bei allen zum Theil sich gleich scheinenden Schmelzmethoden sich gleich vortheilhaft gezeigt hat, sich auch hier und da Widersprüche — wenn auch nur scheinbar — eingefunden haben, so dürfen wir wohl die Bearbeitung dieses Gegenstandes noch nicht als vollendet betrachten, und es dürfte jeder Beitrag zur Berichtigung desselben nicht unwillkommen sein. Nachfolgender kleiner Beitrag wird nun 1) einige theoretische Erörterungen vorausschicken, 2) eine gedrängte Uebersicht bisheriger Erfolge der neu versuchten Schmelzmethode geben und 3) specielle eigene Erfahrungen, welche auf den Freiberger Silberschmelzhütten gemacht wurden, mittheilen. Das Wesentliche des Schmelzens mit erhitzter Gebläseluft besteht darin, dass man die comprimirte Luft vor ihrem Eintritt in die Form in ein System von gusseisernen Leitungsgefässen treibt und sie in denselben durch irgend eine zweckmässige Feuerung erhitzt. Gewöhnlich lässt man die Luft durch mehrere Reihen neben und über einander liegender Röhren gehen. Besser aber wirken die nach der Angabe meiner Kühlscheibenapparate entworfenen und durch unsern geschickten Hrn. Maschinendirector Brendel ausgeführten *Heizscheibenapparate*, auch wohl nicht ganz richtig *Kästen*apparate genannt. Ueber deren Einrichtung s. *Winkler's Beschreibung der Freiberger Schmelzhüttenprocesse. Freib. 1837. S. 34.* Sie haben zwar bei dem Gebrauche solcher Brennmaterialien, welche viel Flug-

*) Mit grosser Erwartung sehen wir übrigens einem durch den verewigten O. B. H. v. Herder ausgearbeiteten Werke über die Anwendung erhitzter Gebläseluft entgegen. Leider wurde die Herausgabe dieses durch den Verewigten ziemlich vollendeten Werkes durch dessen letzte Krankheit aufgehalten; wird aber hoffentlich uns bald aus dessen Verlassenschaft mitgetheilt werden.

asche geben, das Unbequeme, öfterer Reinigung durch Abkehren zu bedürfen; indessen würde dieses auch wegfallen, wenn man die Heizscheiben, anstatt sie horizontal zu legen, auf die hohe Kante stellte. Unstreitig bieten sie der zu erhitzenden Luft mehr Oberfläche als Röhrenleitungen dar. Die Heizung selbst erfolgt nun, je nachdem es die Ofenverhältnisse gestatten, entweder durch *besondere Luftheizheerde*, oder man benutzte meinen zuerst in *Erdm. J. f. techn. u. ök. Chemie, B. 9, S. 328*, gegebenen Rath, die *verloren gehende Hitze der Hohofengicht* zu dieser Heizung anzuwenden. Es wird dieses mit um so besserem Erfolge geschehen, wenn man das Verschmelzen der Erze mit rohen Brennmaterialien unternimmt.

Der Grad der Hitze, welchen man der Gebläseluft giebt, muss nach der Art der Brennmaterialien, ob sie dichter oder lockerer sind, und nach den Graden der Hitze, welche die auszubringenden Metalle, ohne zu verbrennen, ertragen können, geregelt werden. Vorzüglich ist der *Entzündungspunct der verschiedenen Brennmaterialien* zum Anhalten zu nehmen. Wird die Luft unter dem Puncte, in welchem ein Brennmaterial vor dem Glühen in ihr Feuer fängt, erhitzt und angewendet, so geht der Nutzen ihrer Erhitzung grösstentheils verloren. Vermöge mehrerer von mir angestellter Versuche fangen leichte, völlig trockne Torf- und Holzkohlen Feuer in einer bis zu 140—150° R. erhitzten Luft; harte Holzkohlen, leichte schwammige Coaks und schwere Torfkohlen bei 180—200° und schwere Coaks bei 240—250°. Anthracit fing in dieser Hitze noch kein Feuer, sondern zuerst bei 270—290° R. Meine gleich bei dem Auftreten des in Rede stehenden neuen Feuerungsprocesses gegebene Erklärung desselben wird immer allgemeiner angenommen und ist kürzlich folgende: Kalte Luft verbrennt die Kohle nur im untern Theile eines Schachtofens theilweise bis zur Kohlensäure, und ein anderer Theil der Kohle wird im höheren Ofenraume nur bis zu Kohlenoxyd verbrannt. Bis zum Entzündungspuncte der Kohle erhitzte Luft hingegen oxydirt sogleich den ihr im unteren Ofenraume dargebotenen Antheil Kohlenstoff völlig bis zur Kohlensäure. Der elektrochemische Process der Feuerbildung concentrirt sich im letzteren Falle mehr in der Formgegend der Schachtöfen. Bei dem Gebrauche kalter Luft findet zwar noch eine fortgesetzte Feuerbildung bis gegen die

Gicht statt; überhaupt aber giebt eine gegebene Menge Kohle, da nur ein Theil derselben völlig oxydirt wird, eine geringere Menge Hitze als bei völliger schneller Oxydation. Mit dieser Erklärung stimmen auch die von **Pfort** und **Buff** angestellten Versuche (s. *Pogg. Ann. B. 34, S. 137.*) recht gut überein. Die Resultate des chemisch-elektrischen Vorganges bei der Anwendung heisser Gebläseluft für die Praxis sind daher:

a) Entstehung eines *grösseren Hitzegrades im Schmelzraume* und *Kühlerhaltung des Röstraumes* in Schachtöfen, welches für manche Beschickungen sehr vortheilhaft ist;

b) bedeutende *Brennmaterialersparung* wegen völliger Zersetzung des Kohlenstoffes;

c) *Ersparung an Flussmitteln* durch erhöhte Temperatur, ohne deswegen mehr Feuerungsmaterial verwenden zu dürfen, und oft

d) *reineres Ausbringen* und *schnellere Förderung.*

Daher erklärt sich, wie bei der Verschmelzung solcher Beschickungen, welche, wie Eisenspäthe und dergl., eine allmählige Abröstung im oberen Theile des Ofens erfordern, weniger Vortheil sich ergiebt; im Gegentheil wird sich bei dieser das Hinauftreiben eines Antheils Wärmestoff in den obern Schachtraum mehr bewähren, und es kann bei diesen durch die Einleitung von Wasserdämpfen in den Ofen, durch welche Einfach-Kohlenwasserstoffgas erzeugt und im oberen Ofenraume verbrannt wird, Vortheil erlangt werden. Bedarf aber eine Schmelzmasse wenig oder gar keine Vorbereitung, ehe sie in den Schmelzraum gelangt, so wirkt die Hitzeconcentration in diesem Raume auf das Vortheilhafteste. So hat sich z. B. unter allen das Umschmelzen des Roheisens durch erhitzte Luft im Cupoloofen am vortheilhaftesten gezeigt, und man hat hier und da bei diesem Processe gegen die Hälfte an Brennmaterial und viel an Zeit und Zuschlägen erspart. Manche zu schnell durchgehende Beschickungen werden ebenfalls nicht mit Vortheil durch die neue Schmelzart behandelt, so unsere Freiberger gewöhnliche schwefelkiesreiche Rohbeschickung. Bei dieser hat der erzeugte Rohstein nicht Zeit, sich rein abzusondern, und wir müssen sie daher, um sie gut auszuschmelzen, etwas strenger beschicken. Von leicht oxydirbaren Metallen, wie Blei und Zinn, steht starker Metallverbrand im Schmelzraume zu befürchten, und so werden

sich die angegebenen zum Theil misslungenen Versuche und Widersprüche bei dem Heissschmelzprocess wohl erklären lassen.

Die Hauptvortheile des Schmelzens mit erhitzter Gebläseluft haben sich bis jetzt auf den *Eisenhüttenwerken* gezeigt als: 1) bei den *Hohofenprocessen*. Bei diesen zeigt sie sich a) durch Erzeugung gut verglaster und rein ausgeschmolzener Schlacke; b) durch Hell- und Reinhalten der Form; c) durch regelmässigen Ofengang; d) durch schnelle Abhülfe bei dem Stürzen der Gichten und Versetzungen im Ofen, wenn man die Hitze bis zu 300—350° steigert; e) durch erhöheten Erzsatz, weshalb, wenn auch weniger Gichten niedergehen, dennoch ein grösseres Roheisenausbringen in einer gegebenen Zeit erfolgt; f) durch Erzeugung eines sehr guten, vorzüglich zur Giesserei brauchbaren Eisens. Das zum Verfrischen auszubringende kann etwas kühler erblasen werden. Es bewährt sich ferner: g) dadurch, dass man mit dem Erzsatz schneller als gewöhnlich steigen kann; h) man kann an Gebläsekraft, wie z. B. zu Clyde, ¼ ersparen, d. i. ein ehemals für 3 Hohöfen erforderliches Gebläse noch zum Betriebe eines vierten Ofens verwenden; i) die Ersparung an Brennmaterial beträgt mehrentheils ⅓ und an Flussmitteln 10—12 p.C., und das vermehrte Ausbringen an Roheisen gegen 25 p.C.

2) Die Cupoloöfen werden, wie schon erwähnt, äusserst vortheilhaft mit erhitzter Luft bedient, denn a) ist der Ofengang rascher und leichter; b) man gebraucht nur die Hälfte des gewöhnlichen Zuschlagkalkes und erhält dennoch eine bessere Schlacke; c) die Kohlengicht trägt die Hälfte und darüber mehr Roheisen; d) das Gusseisen fällt schön und feinkörnig aus und e) der Eisenabgang ist gewöhnlich 4—5 p.C. geringer.

3) Bei der *Heerdfrischerei* haben sich häufig — wenn auch noch nicht allgemein — auch manche Vortheile ergeben. Es scheint dabei ein sehr aufmerksames Verfahren der Frischer nöthig zu sein. Bei einem solchen sind a) 25 p.C. Kohle erspart und gegen 7 p.C. Frischeisen mehr ausgebracht worden; b) es fällt dabei mehr Roh- und weniger Gaarschlacke, giebt daher weniger Abbrand; c) man kann gegen ⅓ Eisen mehr als gewöhnlich anlaufen lassen und erhält d) ein sehr gutes Schmiedeeisen, nicht allein von äusserem Ansehen, sondern auch bei weiterer Verarbeitung in Kleinfeuern und bei dem Probiren

mittelst des Schraubstocks und durch die Schlage- und Wurfprobe tadelfrei.

Das Ausführliche über vorstehende Gegenstände sehe man unter andern vorzüglich nach bei **Dufresnoy**, *über das Schmelzen mit heisser Gebläseluft* (vorzüglich grossbrittanische Erfahrungen enthaltend), im *polytechn. Centralblatt 1835. No. 57.* und **Wachler** in *Karsten's Archiv, neue Reihe. Bd. 11, H. 1, S. 172,* woselbst vorzüglich Beobachtungen auf schlesischen Hüttenwerken mitgetheilt werden. Endlich ist noch zu bemerken, dass sich auch bei dem Ausrecken des Eisens in gewöhnlichen Schmieden, als in Zainschmieden, Gezeug- und Bergschmieden, die Anwendung der erhitzten Luft vortheilhaft zeigte, so wurden im Jahre 1837 in der Gezeugschmiede des Halsbrückner Amalgamirwerkes gegen 28 p.C. Kohlenersparung und 1,12 p.C. weniger Eisenabgang wahrgenommen.

Mit nicht ganz so glücklichem Erfolge wie auf den Eisenwerken ist man bemüht gewesen, die Anwendung heisser Gebläseluft auf den Silber-, Kupfer-, Blei- und Zinnschmelzhütten einzuführen. Jedoch ist auch auf diesen Werken mancher Vortheil aus solchen Bemühungen erwachsen. So verdankt man es ihnen z. B., dass jetzt auf den Freiberger Hütten *alte Haldenschlacken* von Roharbeiten der Vorzeit noch mit Goldgewinn auf *Rohstein eingeschmolzen* werden können, was mit kalter Luft bei allen Versuchen, deren Kosten immer höher als der Werth des Ausgebrachten zu stehen kam, misslang. Auch bei der Freiberger Roharbeit hat die erhitzte Gebläseluft Vortheile gebracht. Sie bestehen vorzüglich in Coaksersparung und stärkerer Förderung, sie sind sich aber nicht in allen Zeiten gleich geblieben. In den Jahren 1836 und 1837 ersparte man an Coaks 27,29 p.C.; an Zuschlag von Bleischlacken 29,57 p.C., setzte 35,44 p.C. mehr an Erz durch, brachte aber dagegen 22,59 p.C. weniger Rohstein aus. Da jedoch der mit heisser Gebläseluft erzeugte Rohstein bei gleichem Gehalte der Beschickung reichlich 5löthig ausfällt, wenn der Gehalt des bei kalter Luft erzeugten nur 4löthig ist, so leuchtet ein, dass mit dieser Rohsteineinbusse kein Verlust an Silber verbunden ist. Man hat in dieser Hinsicht die Beobachtung gemacht, dass die heisse Luft mehr als die kalte zu einer theilweisen Zersetzung und Oxydation des Schwefeleisens führt, so dass bei ersterer eisenoxydulreichere

Schlacken entstehen, welche in Folge ihrer leichten Erstarrbarkeit mehr Rohsteintheilchen mechanisch eingemengt zurückhalten, welches vermieden wird, wenn man die Beschickungen etwas quarzreicher macht.

Bei dem um circa 22 p. C. verminderten Rohsteinausbringen kommt es daher vorzüglich bei uns darauf an, ob der übrigbleibende Rohstein ausreichend für den guten Betrieb der Bleiarbeit ist oder nicht. Im ersteren Falle, und so hat es sich bis jetzt verhalten, kann der fehlende Rohstein, als Fluss- und Niederschlagsmittel betrachtet, nicht besonders verwerthet werden; im letzteren Falle würde dessen Werth mit dem Mangel desselben bei der Bleiarbeit steigen. Meiner Meinung nach kann aber das Letztere, selbst bei vermindertem Rohsteinausbringen, bei dem Betriebe mit erhitzter Gebläseluft nicht stattfinden, da dieser in dem Verhältnisse, als dessen weniger fällt, *eisen-* und *silberreicher* wird. Im Jahre 1836 untersuchte ich auf berghauptmannschaftliche Veranlassung die beiden im genannten Jahre gefallenen verschiedenen Rohsteinsorten auf ihren Eisen- und Silbergehalt und fand in dem durch erhitzte Luft ausgebrachten in 100 Theilen: Eisen 72,122 und Silber 0,156 = 5,5 Loth Ag. im Centner. In dem durch kalte Luft ausgebrachten Rohsteine fanden sich 64,200 Eisen und 0,122 Silber = 4,3 Loth im Centner. Wenn daher das Eisenoxydul im gerösteten Rohsteine als Flussmittel dadurch wirkt, dass es Kiesel aus der Beschickung zur Bleiarbeit absorbirt, und als Niederschlagsmittel dadurch, dass ein Theil dessen Gehaltes an Eisenoxydat sich reducirt und Schwefelblei zersetzt, so dürfen wir nur in dem Verhältniss, als derselbe eisenreicher ist, *abbrechen*, um dennoch einen eben so guten Ofengang bei der Bleiarbeit zu gewinnen. Ueberdiess würde sich auch, wie weiter zu versuchen steht, wohl ein Röstfeuer bei diesem eisenreicheren Rohstein abbrechen lassen. Da man übrigens aus Kiesen, denen man durch Abtreiben im Schwefelofen einige Atome ihres Schwefelgehaltes entzogen hat (s. m. *Supplemente zum Handbuche der Hüttenkunde. B. 2, S. 180.*), ebenfalls guten Rohstein erzeugen kann, und selbst vorgeröstete Kiese bei sogenannter *halber Roharbeit*, wie zu Fahlun, noch Rohstein zum Verbleien brauchbar, liefern, so kann das verminderte Rohsteinausbringen eher als vortheilhaft denn als nachtheilig betrachtet werden, ja ich würde in Vor-

schlag bringen, sämmtliche Zuschlagkiese bei unserer Arbeit schwach abzurösten, wonach dann auch die Beschickung weniger heissgrädig durch den Ofen gehen würde.

Zum Beweise der hier in Freiberg durch das neue Schmelzverfahren erlangten Vortheile mag folgende Vergleichung des Betriebes der Roharbeit beider Schmelzarten, in den Jahren 1836 und 1837 durchgeführt, dienen. Sie ist nach einer höchst sorgfältigen Berechnung des Hrn. Oberhüttenmeisters Merbach entworfen. Es wurden in genannten beiden Jahren auf der Muldner Schmelzhütte überhaupt bei dem Betriebe der Roharbeit verschmolzen:

15714 Cent. Erz mit bis gegen 200° C. erhitzter Luft und
35109 - - - kalter Gebläseluft.

Dabei ergaben sich durchschnittlich folgende Resultate:

A. *Förderung in 24 Stunden für den Ofen*:
33,72 Cent. Erze bei No. 1 (erhitzter Gebläseluft)
24,90 - - - No. 2 (kalter - -).

B. *Bedarf an Flussmittel für 100 Cent. Erz:*
75,019 Cent. bei No. 1.
107,300 - - No. 2.

C. *Brennmaterialaufwand auf 100 Cent. Erz:*
1) Coaks 74,25 Schfl. *) bei No. 1,
- 102,22 - - No. 2.
2) *Holzkohlen* (weiche) 1,645 Körbe **) bei No. 1,
- - - 2,706 - - No. 2.
3) *Torf* zum Abwärmen des Heerdes und
zum Heizen der Apparate 9,63 K. bei No. 1.
Zum Abwärmen allein 0,925 K. - No. 2.

D. *Rohsteinausbringen nach p.C.:*
45,062 Cent. bei No. 1,
57,164 - - No. 2.

E. *Silbergehalt der Rohsteine:*
45,062 Cent. à 5,5 Loth = 15,490 Mark.
57,164 - à 4,3 - = 15,362 -

*) 1 Scheffel = 4,7 C. F. Leipzig.
**) 1 Korb = 3 Scheffel oder 14,1 C. F.

F. *Ersparungen bei der Verschmelzung der Gesammtbeschickungen:*

165 Schmelztage,
4389 Scheffel Coaks,
13 1/12 Wagen weiche Holzkohlen.

G. *Mehrverbrauch* zur Erhitzung der Luft:

114 Wagen Torf.

Zum Belege des vortheilhaften Betriebes des Umschelzens alter Rohschlacken dient folgende aus den Hüttenbetriebsacten gezogene Berechnung:

Im Jahre 1837 wurden auf der Obermuldner Hütte über 3 im Betriebe stehende Hohöfen *verschmolzen:*

68880 Cent. alte ausgehaltene Rohschlacken.

Diese *erforderten an Zuschlägen:*

		Thlr.	Gr.	Pf.
992 Cent.	Kiese	248 Thlr.	— Gr.	
15962 -	Blei u. Bleisteinschlacken mit 124 M. 11 L. 1 Q. Ag. und mit 419 C. 62 Pf. Pb.	775 -	22 -	
420 -	Ofengekrätz mit 26 M. 4 L. Ag. und mit 44 C. Pb.	163 -	8 -	
17374 Cent.	Ofengekrätz mit 150 M. 15 L. 19 Ag. und 461 C. 62 Pf. Pb.	1187 Thlr.	6 Gr.	
	An *Arbeiterlöhnen und Zeit:*			
Für	Schlackenaushalten und Transport	561 Thlr.	— Gr.	6 Pf.
Für	Bedienung des Luftheizapparates	236 -	18 -	6 -
161	Wochen Arbeiterlöhne bei 3 Oefen	2163 -	6 -	6 -
	An *Brennmaterial:*			
44	Wagen 1 K. weiche Holzkohlen zum Anlassen	319 -	1 -	10 -
391	Wagen 11 K. Torf	1379 -	5 -	2 -
	und versuchsweise 195 Schfl. böhmische Braunkohlen zum Heizen des Apparates und Abwärmen	75 -	3 -	9 -
33597	Schfl. Coaks zum Verschmelzen	12761 -	11 -	2 -
		S. 18683 Thlr.	5 Gr.	5 Pf.

Ausgebracht:

		Thlr.	Gr.
7566 Cent.	Rohstein mit 1654 M. 9 L. 3 Q. Ag. u. 21 C. 44 Pf. Pb. 109 C. 10 Pf. Cu	20931 Thlr.	19 Gr.
700 -	Ofengekrätz mit 43 M. 12 L. Ag. und 70 C. Pb.	272 -	5 -
		S. 21204 Thlr.	— Gr.

Daher *Gewinn:*

an Metallen 1547 M. 6 L. 2 Q. Ag.
109 C. 10 Pf. Cu.
dagegen *Bleiverlust:* 370 C. 20 Pf.
Reiner Geldüberschuss = 2520 Thlr. 18 Gr. 7 Pf.

Auch auf K. *Antonshütte* bei Schwarzenberg fielen schon die ersten Versuche mit heisser Gebläseluft bei der Roharbeit günstig aus. Obgleich die dortige Rohbeschickung strengflüssiger und kieselreicher ist, so konnte man doch bedeutend *mehr durchsetzen,* ersparte 4,27 p.C. an Zuschlagkies, 5,06 p.C. an Flussspath und 16,22 p.C. an Bleischlacken, so wie 22,80 p.C. an Coaks. Rohstein fiel auch dort, wie zu Freiberg, weniger aber silberreicher, und man hatte sogar 0,57 p.C. weniger Silberverlust als gewöhnlich, s. *Kalender f. d. Berg- und Hüttenmann 1838, S. 49.*

Bei der Freiberger *Bleiarbeit* ist die neue Schmelzart mehrere Male versucht, aber nicht beibehalten worden. Sie schien, ohne Geldvortheile zu gewähren, doch auf das Bleiausbringen nachtheilig zu wirken. Auch auf der *Sophienhütte* bei Goslar war sie bei der Bleiarbeit nicht zulässig.

Bei der *Bleisteinarbeit* ist man auf den Freiberger Hütten über den Einfluss der erhitzten Gebläseluft noch nicht recht im Klaren. Die Versuchsresultate fielen sehr *verschieden* und einander widersprechend aus. Die hohe Temperatur der Luft scheint hier deshalb ungünstig zu wirken, weil dieser Process sehr frisch geht und der Bleiarbeit verwandt ist. Noch neuerlich im Jahre 1838 wurde auf der Muldner Hütte Bleisteinarbeit auf diese Weise über dem 8ten Ofen betrieben. Der Gang der Arbeit war zwar ganz gut, und wenig zugesetzte Rohschlacken verhinderten ein zu frisches Schmelzen, aber die Förderung war schwach und das Bleiausbringen war sehr schlecht, und zwar mit einem Verluste von 32 p.C.

Bei dem *Abtreiben des Werkbleies* hat — wie ich es vermuthete — die Anwendung erhitzter Luft mehr eine Verzögerung der Arbeit, ein geringeres Ausbringen und grössere Kosten veranlasst, daher man hier zu Freiberg auch bald diese Versuche aufgab. Es kann ja bei diesem Oxydationsprocesse, bei welchem es auf eine mässige gleichförmige Oxydation ankommt, nichts helfen, dass man die Hitze auf einem Puncte mehr concentrirt. Bei einem Treiben mit Steinkohlen,

die eine stark rauchende Flamme geben, könnte allenfalls ein mässiger Strom erhitzter Luft, in die räucherige Flamme geleitet, zum Verzehren des Rauches nützlich sein, worüber noch Versuche anzustellen sind.

Das zu Freiberg versuchte *Glättfrischen* mit erhitzter Luft gab ebenfalls *kein erwünschtes Resultat.* Man ersparte zwar etwas Brennmaterial, aber nicht einmal so viel, um die Heizkosten des Apparates dadurch zu decken. Frischblei wurde *weniger*, obgleich von vorzüglicher Güte, ausgebracht. Es ging zu viel Bleioxyd in die Schlacken, daher die Production des Schlackenbleies von schlechter Beschaffenheit vermehrt wurde.

Die *Verschmelzung* der *Amalgamirrückstände* mit einem Zuschlage von 36 p.C. Kiesen, 35 p.C. Kupferschlacken und 35 p.C. Rohschlacken fiel bei einem im Quartal Reminiscere 1837 angestellten Versuche nicht ganz ungünstig aus; jedoch betrug der Geldverlust auf 1 Cent. verarbeiteten Rückstandes noch 7,6 Pfennige. Es sollen aber dergleichen Versuche noch fortgesetzt werden.

Das *Rösten der Beschickung* zur *Bleiarbeit* unter Anwendung erhitzter Luft brachte — wie es zu vermuthen stand — ebenfalls nur die Nachtheile eines grösseren Silberverlustes, vorzüglich durch vermehrtes Auffliegen des staubigen Dürrerzes, und sonst keine Vortheile in Hinsicht auf Brennmaterial- und Zeitersparung.

Bei dem *Verschmelzen der Kupferschiefer* im Mannsfeldischen hat, verschiedenen Nachrichten zufolge, die neue Schmelzmethode zwar die Förderung vermehrt und den Kohlenaufwand vermindert, jedoch fielen die Rohschlacken etwas kupferreicher aus. Es stehen übrigens genauere Nachweisungen, diese Versuche betreffend, noch zu erwarten. Bei dem *Verschmelzen des Schwarzkupfers* fielen die Resultate auf den Freiberger Hütten ungleich aus. Im Jahre 1835 war man bei dem ersten Versuche mit dem Gange der Arbeit zufrieden. Man stieg mit dem Quarzzuschlage von 5 auf 10 p.C., ohne vermehrten Brennmaterialaufwand, und beförderte dadurch die Verschlackung des Eisenoxyduls zu Silicat und erhielt ein gutes Schwarzkupfer. Bei der Wiederholung der Versuche in den Jahren 1836 und 1837 hingegen ging diese Arbeit nicht sonderlich und die Schwarzkupfer fielen unreiner als gewöhnlich aus. Man hat aber. und

mit Recht, dieses Misslingen nicht allein der erhitzten Luft, sondern auch den bei dieser Arbeit zugesetzten unreinen sehr zinkreichen Schlacken zugeschrieben, und es dürften daher diese Versuche noch zu wiederholen sein.

Bei dem *Kupfergaarmachen* auf dem kleinen Gaarheerde hat die erhitzte Gebläseluft den Process eher aufgehalten, ohne Kohlenersparung zu geben. Im Gegentheil war oft der Kohlenaufwand eher etwas grösser und das ausgebrachte Kupfer etwas unreiner als gewöhnlich. Zu Rothenburg hingegen soll die Anwendung der bis zu 140° erhitzten Luft die Hälfte Kohlen- und $\frac{1}{4}$ Zeitersparung bei dem *Hammergaarmachen* gegeben haben. Zu Grünthal hat sich bei dieser Arbeit nur eine *geringe* Kohlenersparniss gezeigt. Ebendaselbst misslangen die Versuche der neuen Blaseart bei dem *Kupferfrischen*. Der Ofen wurde stark vom Feuer angegriffen; die Kohlenersparung war unbedeutend und deckte die öfter nöthig gewordenen Ofenreparaturen nicht. Eben so wenig Ursache hat man bei dem *Zinnschmelzen* hier in Sachsen gehabt, die bei demselben oft versuchte Anwendung heisser Gebläseluft beizubehalten. Es verbrennt bei deren Gebrauch zu viel von dem leicht oxydirbaren Zinn, auch lässt es sich nach den oben aufgeführten Principien nicht erwarten, dass für diesen Schmelzprocess eine Concentration der Hitze im Schmelzraume vortheilhaft sei.

LIII.

Vorschlag zu einer neuen Art der Erwärmung.

Von

H. OSANN.

Es ist eine allgemein verbreitete Annahme, dass es den eigentlichen Gelehrten am praktischen Talente fehle. Ob diess wirklich gegründet sei oder nur scheinbar seinen Grund darin habe, dass die Gelehrten in der Regel eine Abneigung haben, sich mit Untersuchungen praktischer Tendenz zu beschäftigen, will ich hier nicht untersuchen, jedoch nicht unterlassen, zwei Fälle anzuführen, welche obiger Annahme widersprechen. Hr. Davy war gewiss im eigentlichen Sinn ein Gelehrter, und doch verdanken wir ihm die meisterhafte Lösung zweier praktischen Aufgaben,

ich meine die Sicherung der Bergleute gegen die sogenannten Wetter durch seine Sicherheitslampe und die Schützung des Kupferbeschlages der Kriegsschiffe gegen das Zerfressen durch das Meerwasser durch künstliche Umkehrung der elektrischen Polarität der Platten. Beide Erfindungen sind nicht die Resultate augenblicklicher Auffassung, sondern gründlicher Untersuchung und tiefer Einsicht in das Wesen der Erscheinungen. Im Gegensatz hiermit hat Lichtenberg, mehr bekannt durch seine witzigen Einfälle als durch grosse Entdeckungen in der Physik, dem Niemand ein schnelles Auffassungsvermögen absprechen wird, dem man daher praktisches Talent hätte zutrauen sollen, ein merkwürdiges Beispiel vom Gegentheil gegeben. Vor Montgolfier und Charles zeigte er in seinem Collegium, wie Seifenblasen, gefüllt mit Wasserstoffgas, vermöge ihres geringen specifischen Gewichtes aufsteigen. Wie nahe lag hier der Gedanke, an die Stelle der Hülle von Seife eine von Wachstaffent zu nehmen. Die Ausführung dieses Gedankens würde ihn zum Erfinder der Luftschifffahrt gemacht haben. Obige Annahme dürfte uns also nicht zurückschrecken, wenn Bedürfnisse des Lebens von entschiedener Wichtigkeit auftreten, unser gewohntes Werkzeug aus der Hand zu legen und unseren Scharfblick jenen zuzuwenden.

Unter den verschiedenen praktischen Bedürfnissen der gegenwärtigen Zeit, welche Ansprüche der Abhülfe an die Wissenschaft richten, dürfte keins mit solcher Dringlichkeit hervortreten und den Reichen wie den Armen, letzteren jedoch in erhöhtem Grade, treffen, als der immer mehr zunehmende Mangel an Brennmaterial. Schwerlich dürfte gegenwärtig ein drückenderes Bedürfniss des Lebens vorhanden sein; Grund genug, alle Mittel der Wissenschaft in Bewegung zu setzen, um es zu heben.

Fassen wir diese wichtige Aufgabe etwas näher in's Auge, so stellen sich zuvörderst zwei Gesichtspuncte heraus, von welchen bei Bearbeitung derselben ausgegangen werden kann, nämlich: lassen sich unsere bisherigen Heizungsapparate verbessern, so dass mit einer geringeren Menge von Holz derselbe Grad von Erwärmung hervorgebracht werden kann? und zweitens giebt es einen Stoff, welcher einen Stellvertreter unseres gewöhnlichen Brennmaterials abgeben kann? In Betreff des ersteren Gesichtspunctes verweise ich auf eine frühere in diesem Journal

bekannt gemachte Abhandlung über diesen Gegenstand. Wenden wir uns daher zu der zweiten. Wenn wir ganz im Allgemeinen darnach fragen, welche Erfordernisse ein Stoff dieser Art haben müsse, so werden wir wohl keine andere Antwort geben können als die, dass er erstlich allgemein verbreitet sei, zweitens, dass er Hitze in genügendem Grade gebe, drittens, dass er ohne viele Kosten erhalten werden könne, und viertens, dass die Anwendung mit keiner Gefahr verknüpft sei. Ich schlage als den Stoff, welcher diesen Erfordernissen entspricht, den einen Bestandtheil des Wassers, den Wasserstoff vor, und will jetzt zeigen, wie dieser den angegebenen Erfordernissen genügt.

Was das erste Erforderniss betrifft, so ist Jedermann hinlänglich bekannt, dass er vollkommen diesem entspricht.

Im Betreff des zweiten erlaube ich mir zuvörderst zu bemerken, dass es nicht meine Meinung ist, dass das Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft verbrannt werde, sondern dass die Verbrennung in dem zugleich mit auszuscheidenden anderen Bestandtheil des Wassers, dem Sauerstoffgas, geschehe. Hinsichtlich dieser Art von Verbrennung des Wasserstoffes wissen wir nun aus den Versuchen von Clarke mit dem Knallluftgebläse, dass die Hitze, welche durch dieses hervorgebracht werden kann, die grösste ist, welche überhaupt durch Verbrennung von Stoffen entsteht. In dieser Beziehung bleibt nichts zu wünschen übrig; allein die Anwendung: wird man das kleine Flämmchen, welches durch Verbrennung dieses Gases entsteht, gebrauchen können, um Wohnungen zu heizen? Auf diese Frage diene folgende Antwort. Nicht durch unmittelbare Verbrennung des Gasgemenges in den Wohnungen soll die Heizung bewirkt werden, sondern durch erhitzte Luft, welche an einem dritten Orte bereitet und durch Röhren dahin geleitet werde. In einem gewölbten Local, von dessen Decke aus Canäle zur Fortpflanzung der erhitzten Luft in die verschiedenen Gemächer gehen, soll die darin enthaltene Luft durch Flammen brennenden Gases erhitzt werden. Ob man die Luft unmittelbar durch die Flamme erhitze, oder diese erst auf Steine von Pfeifenthon leite und hierdurch die Erhitzung vermittle, wäre eine Frage, welche erst bei der wirklichen Ausführung in Erwägung gezogen werden dürfte. Man sieht jedoch im Voraus ein, dass

durch Anwendung von Steinen die Hitze bleibender in diesem Locale erhalten werden dürfte. Durch Canäle, deren Ausgangsöffnungen mit Klappen versehen sind, soll die heisse Luft in die Zimmer gebracht werden, wohin sie vermöge ihrer specifischen Leichtigkeit sogleich gelangen wird. Die Form des Locals, in welchem die Verbrennung vorgenommen werden soll, dürfte am zweckmässigsten eine cylinderförmige sein. Die innern Wände müssen zur Reflexion der Wärmestrahlen stark geglättet und das Ganze überdem mit schlechten Wärmeleitern umgeben sein. Eben so müssten die Canäle, durch welche die erhitzte Luft geleitet würde, in schlechte Wärmeleiter eingehüllt sein.

Ich komme jetzt zum dritten Erforderniss, nämlich zur Darstellung der Bestandtheile des Wassers auf eine wenig kostspielige Weise. Die älteren Verfahren, das Wasser zu zersetzen, auf chemischem Wege oder auch mittelst der Volta'schen Säule, haben das gegen sich, dass bei der Zersetzung ein steter Verbrauch von Stoffen stattfindet. Dieser Verbrauch würde die Darstellung zu sehr vertheuern. Es leuchtet ein, dass, wenn es ein mechanisches Mittel gäbe, so dass die Bewegung einer einmal eingerichteten Maschine hinreichte, das Wasser zu zersezzen, dem dritten Erforderniss vollkommen entsprochen sein würde. Mit Maschinen dieser Art hat uns in neuester Zeit die Wissenschaft beschenkt. Ich meine hiermit die Magnetelektrisirmaschinen, in welchen mittelst Magnetismus elektrische Ströme erregt werden. Bei diesem Vorschlage dürfte nicht ohne Grund die Einwendung gemacht werden, wie man wohl so kostbare und künstlich zusammengesetzte Maschinen zu diesem Zwecke verwenden möge und wie viel solcher wohl nöthig sein dürften, um die Menge des erforderlichen Gases zu liefern? Hierauf erwiedere ich, eine Maschine, zu deren Material nichts weiter nöthig ist als Eisen und Kupferdraht, der mit Firniss isolirend zu machen wäre und zu deren Magnetisirung ein Magnet hinreicht und eine geschickte Hand, welche das Eisen magnetisirt, kann, wenn dergleichen fabrikmässig gearbeitet werden, nicht theuer kommen. Ueber die Frage, wie viel solcher Maschinen nöthig sein würden, lässt sich gegenwärtig nur im Allgemeinen ein Urtheil fällen. Ich besitze eine Maschine dieser Art von dem als Magnetiseur bekannten Doctor Keil gefertigt, deren Magnet ungefähr 50 Pfund zieht. Diese Maschine scheidet bei einer mittleren Umdrehungs-

geschwindigkeit, welche man ihr mit der Hand giebt, aus Wasser, welches mit Kochsalz angeschwängert ist, in 10 Minuten 3 C.C. Gas aus. Vier Maschinen dieser Art mit Magneten von 500 Pfund Kraft würden in 24 Stunden 84,000 C.C. Gas geben. Bedenkt man nun, dass die Umdrehungsgeschwindigkeit, welche obiger Maschine nur durch die Hand gegeben war, sich leicht durch Anwendung von Wasser als bewegende Kraft verdoppeln lässt, und dass die Menge der auszuscheidenden Gase dadurch vermehrt werden kann, dass zwischen die Zersetzungsdrähte eine Metallplatte gebracht wird, so sieht man leicht ein, wie obige Menge Gas leicht auf das Dreifache gebracht werden kann. Zieht man ferner in Ueberlegung, dass der grösste Theil des Jahres gebraucht werden kann zur Darstellung dieser Gase, und dass es sehr wohl in Reservoiren für die Winterzeit aufbewahrt werden könne, so darf uns wohl hinsichtlich der Menge der zu verbrauchenden Gasgemenge nicht bange sein. Die Magnetelektrisirmaschinen sollen durch Wasser in Bewegung gesetzt und die erhaltenen Gase getrennt in Röhren zu den Reservoiren geleitet werden, wo sie dann zur Heizung der Heizkammern, so will ich diese Locale nennen, in welchen die Verbrennung der Gase vor sich gehen soll, verwendet werden sollen.

Was endlich die Gefahr betrifft, welcher man bei Anwendung dieses Gases ausgesetzt zu sein scheint, so lässt sich diese ganz vermeiden, wenn man die beiden Gase getrennt fortleitet und erst kurz vor der Verbrennung in kleinen Behältern mengt. Sie würden dann durch ein System von Haarröhren, welche an einander befestigt sind, ausströmen und entzündet eine grössere Flamme geben, welche zur Erhitzung der Luft oder der Steine verwendet werden sollte.

Ich will jetzt einige Einwendungen durchgehen, welche gegen diese Einrichtung gemacht werden können. Die erste und wesentlichste würde immer die sein, dass die Einrichtung zu kostbar sei. Erwägt man jedoch, dass leicht in einer mittleren Stadt jährlich 100,000 fl. für Brennholz ausgegeben wird, dass die ganze Einrichtung nur einmal zu machen ist, folglich die Ausgabe für dieselbe dem Capital gegenüber zu stellen ist, von welchem obige Summe die Interessen sind, so dürfte man wohl über diese Einwendung hinwegkommen.

Einwenden liesse sich zweitens, dass die erhitzte Luft in den Verbindungsröhren durch die Kälte von aussen eine so starke Abkühlung erleide, dass sie mit einem zu niedrigen Wärmegrad in die Zimmer gelange und diese daher nicht gehörig heizen könne. Dieser Einwendung liesse sich auf folgende Weise begegnen. Nicht durch lange der Luft ausgesetzte Verbindungsröhren soll die Heizung geschehen, sondern durch kurze innerhalb der Mauern befindliche und mit schlechten Wärmeleitern umgebene. Diess würde leicht dadurch bewirkt werden können, dass man für je 5 oder 6 Häuser eine Heizkammer einrichtet, von welcher aus die heisse Luft in die Zimmer geleitet würde.

Drittens. Wenn zugleich die wärmere Jahreszeit dazu benutzt werden soll, um die Gase aus dem Wasser darzustellen, so fragt es sich, ob die Aufbewahrung dieser grossen Menge von Gas nicht mit Unbequemlichkeiten verbunden ist. Obwohl diese Einwendung von geringem Belang ist, da die Gasreservoire schwerlich mehr Platz einnehmen dürften als unser im Sommer für den Winter aufgespeichertes Holz, so liesse sich auch dieser Raum dadurch vermindern, dass man das Gas in comprimirtem Zustand aufbewahrte.

Viertens. Wäre es nicht möglich, dass durch unvorsichtiges Auflassen einer oder mehrerer Klappen die gesammte erhitzte Luft nach einem Local abgeleitet und hierdurch den übrigen entzogen würde? In Betreff dieser Einwendung bemerke ich, dass derselbe Fall bei der Erleuchtung durch Gas stattfindet, und dass hier auf eine Weise abgeholfen wird, welche ebenfalls bei der Leitung mit erwärmter Luft angewendet werden kann. Man bringe in einen solchen Canal eine Vorrichtung mit einem beweglichen Rade, welches durch den Luftzug in Bewegung gesetzt werden kann. An demselben befinde sich ein Zeiger mit einer Eintheilung, welcher gewisse Volumina erhitzter Luft zu Grunde liegen. Wird nun die Klappe geöffnet, so strömt heisse Luft durch den Canal und bringt Rad und Zeiger in Bewegung. Aus dem Stand des Zeigers wird man demnach erkennen, wie viel Luft durch den Canal geströmt ist, und hiernach die Zahlung für die Heizung bemessen. Es wird sich hieraus von selbst ergeben, dass sich Jedermann hüten wird, ohne Grund die Oeffnungen der Canäle aufstehen zu lassen.

Man wird vielleicht nicht mit Unrecht diesem Project vorwerfen, dass es um hundert Jahre zu früh komme. Auf diesen Vorwurf bemerke ich, dass es vom Standpunct der Wissenschaft aus keine frühere oder spätere Zeit giebt, dass die grössten mechanischen Unternehmen anfänglich so unbedeutend waren, dass ihr späterer Erfolg nicht vorauszusehen war, und dass die Wissenschaft von Jahr zu Jahr mehr Mittel an die Hand giebt, um Unternehmen dieser Art zur Ausführung zu bringen. Wie man dieses Project auch betrachten möge, so bleibt doch immer so viel gewiss, dass durch die Verbrennung des Wasserstoffgases in Sauerstoffgas eine ausserordentliche Hitze hervorgebracht werden kann, dass die Möglichkeit der Heizung durch erhitzte Luft dargethan ist und dass eine einmalige Einrichtung der Maschinerie zu diesem Zwecke hinreichend ist.

LIV.

Ueber einige Versuche, das Platin auf andere Metalle zu befestigen.

Von

E. MELLY.

(Bibliothèque universelle de Genève. No. 32. 1838. p. 375.)

Die unermesslichen Vorzüge, welche die Platingefässe vor allen anderen bei den chemischen Operationen besitzen, sind allgemein bekannt. Das einzige Hinderniss einer noch ausgedehnteren Anwendung derselben ist ihr hoher Preis. Die Platingefässe müssen, wenn sie eine bedeutende Grösse haben, wie Destillirblasen, Retorten, Schalen u. s. w., eine ziemliche Dicke besitzen, um nicht allzu leicht zerbrechlich zu sein, und da die Menge der dazu verwendeten Substanz beträchtlich sein muss, so kommen sie dadurch übermässig theuer zu stehen. Es würde daher von Nutzen sein, ein Mittel aufzufinden, um Geräthschaften zu verfertigen, welche die Vortheile derer, die ganz von Platin sind, besitzen und doch bei weitem weniger kosten.

Um diesen Zweck zu erreichen, versuchte ich das Platin weit dünner anzuwenden als es gewöhnlich geschieht, es aber durch ein anderes Metall zu stützen, auf dem ich es zu befestigen versuchte. Ich habe zwar meinen Zweck noch nicht in der

Maasse, wie ich es wohl wünschte, erreicht, ich glaubte aber, dass diese Versuche irgend einen technischen Chemiker interessiren und veranlassen könnten, diese Untersuchungen weiter fortzusetzen und meine Methoden zu vervollkommnen.

Es wurden drei verschiedene Verfahrungsarten versucht, um das Platin auf die Metalle zu befestigen. Das erste dieser Mittel ist der Druck. Ich versuchte die schon beim Dobliren des Goldes und Silbers gebräuchlichen Verfahrungsarten auf das Platin anzuwenden, d. h. das Platin mit dem Kupfer oder dem Messing vermittelst eines sehr starken Druckes zu vereinigen, und ich hoffte ein festes Anhaften dadurch zu bewirken, dass ich die zwischen den beiden Platten befindliche Luft durch Druck heraustrieb. Da der anzuwendende Druck sehr stark sein muss und das bei einigen vorläufigen Versuchen gebrauchte Walzwerk etwas zu wünschen übrig liess, so liess ich diese Versuche vermittelst einer hydraulischen Presse (der Druck betrug ungefähr 30 Atmosphären) ausführen. Der erste Versuch wurde vor zwei Jahren mit einer Platte von 2 Zoll angestellt und seitdem mehrere Male mit Platten von 3 und 4 Quadratzoll Oberfläche, so wie mit Platten von 5 und 6 Zoll Länge wiederholt.

Um denen, die diese Versuche zu wiederholen wünschen, kostspielige und unnütze Versuche zu ersparen, will ich hier alle Einzelnheiten genau angeben. Es wurde sehr reines Platin in Gestalt einer viereckigen und dünnen Platte dazu genommen, nachher ein etwas dickeres Stück Kupfer so zugeschnitten, dass es auf allen Seiten etwas grösser als die zu doublirende Platinplatte war. Diese beiden Stücke wurden, besonders auf der Seite, wo sie aneinander liegen sollten, vollkommen gereinigt, dann aufeinander gelegt und darauf, nachdem sie vermittelst eines starken Stämpels zusammengedrückt worden waren, mit einer sehr dünnen Kupferplatte, in Form einer Spirale, umgeben (diess ist unerlässlich, um die Oxydation des Kupfers auf der innern Fläche zu verhindern). Hierauf wurde das Ganze in einer Schmiedeesse sehr schnell erhitzt, und als es zum lebhaften Rothglühen gebracht war, sogleich auf den Piston der Presse gebracht und noch glühend schnell zusammengedrückt. Nach Aufhörung des Druckes waren die beiden Stücke zusammengelöthet und das Doubliren des Platins in kurzer Zeit bewirkt.

Ich will noch erwähnen, dass es im Allgemeinen besser ist, mehrere von diesen Versuchen auf einmal anzustellen und mehrere Paare von Platten übereinander zu legen. Der Druck ist in diesem Falle gleichmässiger und das Doubliren erfolgt regelmässiger. Da ich keine hydraulische Presse zu meiner Verfügung hatte, so machte ich den Versuch, ob nicht der Stoss und Druck, durch einen Balancier bewirkt, hinreichend wären, um das Doubliren des Platins zu bewerkstelligen. Die beiden Stücke wurden auf dieselbe Weise wie vorher zubereitet und eben so stark in der Rothglühhitze zusammengedrückt. Wirklich fand auch bei Anwendung dieses Mittels das Anhaften statt, aber zuweilen nicht ganz so vollkommen, und diess lässt sich leicht begreifen, denn bei diesen Versuchen ist der Druck weit mehr erforderlich als der Stoss.

Diese Versuche vermittelst des Druckes gaben also sehr gute Resultate. Das Anhaften fand zwischen den beiden Platten auf ihrer ganzen Oberfläche statt. Die beiden Stücke waren vollkommen mit einander verbunden, und als sie nachher unter die Walze gebracht wurden, erhielt ich Platten, die von bedeutender Dünne waren.

Wenn man aus dieser viereckigen Platte ein hohles Gefäss treiben und sie hämmern will, um dieselbe auszudehnen, so stösst man zwar darin auf einige Schwierigkeiten, dass, da die Hammerschläge nicht immer dieselbe Kraft haben, die Stücken sich zuweilen etwas an den Rändern lostrennen. Aber diesem Uebelstande kann man leicht dadurch abhelfen, dass man schon beim Pressen runde Stämpel gebraucht, um das Hämmern zu vermeiden. Man erhält alsdann sogleich durch das Einstossen die hohle Gestalt.

Nach diesem Verfahren kann man sich daher Gefässse verschaffen, bei denen das Platin weit dünner ist, weil es durch das andere Metall, Kupfer, Silber oder Messing, an das es gelöthet ist, verstärkt wird. Das Verhältniss der Dicke der beiden Metalle betrug bei meinen Versuchen 1 zu 30, und jeder Quadratzoll Platin wog bei dieser Dicke nur 350 Milligrammen. Folglich würde eine Schale von 40 Quadratzoll Oberfläche, die ungefähr 15 Unzen Wasser enthält und zu allen Operationen in der Chemie dienen kann, weil die innere Fläche allein gebraucht wird, höchstens auf 30 Franken zu stehen kommen, während

eine ganz aus Platin gefertigte, die so dünn als möglich ist, zum wenigsten 200 kostet.

Das zweite Verfahren, dessen ich mich bediente, war die Anwendung eines Amalgams. Seit langer Zeit bedient man sich zur Vergoldung der Metalle einer Legirung von Quecksilber und Gold, und diese Operation gelingt sehr leicht. Natürlich versuchte ich daher, ob sie auch mit einem Platinamalgam gelingen würde. Nachdem ich verschiedene Verfahrungsarten zur Bereitung dieses Amalgams ohne Erfolg versucht hatte, behielt ich zuletzt folgende bei: Ich bediente mich des Platinschwammes, der bei einer niedrigen Temperatur bereitet wurde, um ihn wenig zusammenhängend zu erhalten. Diesen zerdrückt man ein wenig zwischen den Fingern, lässt ihn durch ein seidenes Sieb gehen und bringt ihn dann nebst einer gewissen Menge Quecksilber in einen sehr reinen eisernen Mörser. Hierauf erwärmt man den Boden des Mörsers gelinde und reibt dieses Gemenge ununterbrochen eine halbe Stunde lang unter einer gut ziehenden Esse. Die Verbindung ist dann vollkommen bewirkt. Die besten Resultate gaben 100 Theile Quecksilber auf 5 Theile Platin und 100 auf 10. Diese beiden Amalgame sind weich, teigartig und der Finger lässt sich leicht in dieselben hineindrücken. Durch ein Stück Gemsenleder kann man einen Theil des Quecksilbers aus denselben herausdrücken.

Versucht man vermittelst eines dieser Amalgame verschiedene Metalle mit Platin zu überziehen (es ist unnöthig, hier das Verfahren genau anzugeben, da es gerade wie das Vergolden ist, ausgenommen, dass ich, um das Metall anzugreifen, Chlorplatin statt des salpetersauren Quecksilbers nahm), so findet man, dass einige dieser Metalle dieses Amalgam durchaus nicht annehmen wollen, z. B. das Eisen und Kupfer, während das Silber und das Messing sich leicht mit einem Platinüberzuge bedecken. Aber diese Operation verursacht doch ziemlich viel Schwierigkeiten. Sie gelingt ziemlich gut bei dem Silber der alten Genfer Münzen, weil der Gehalt derselben gering ist, und man sie so ohne grosse Besorgniss stark erhitzen kann. Aber das nach diesem Verfahren abgesetzte Platin ist dunkel, porös, lässt sich schwer poliren, haftet nicht völlig, wenn man es ein wenig erwärmt, und wenn man es noch mehr erwärmt, dringt

es oft selbst in das Korn des Metalles und verbindet sich im Innern, statt die Oberfläche zu bedecken.

Endlich versuchte ich den nassen Weg, um einige von den gewöhnlichsten Metallen mit Platin zu überziehen. Bekanntlich fällt eine in die Auflösung eines anderen Metalles eingetauchte Metallstange das erstere, wenn sie oxydirbarer als das aufgelöste und das neue sich bildende Salz löslich ist. Dieser Metallabsatz findet aber auf eine unregelmässige Weise statt, am öftersten als Blättchen, als Pulver, als krystallinische Körner, und legt sich nicht an die Oberfläche des fällenden Metalles, so dass er dasselbe gänzlich bedeckte. Ich dachte daher darauf, ob nicht das Metall der Auflösung gezwungen werden könnte, auf der Oberfläche des fällenden Metalles zu bleiben und es so ganz zu bedecken. Wenn man eine Eisen- oder Kupferstange in gewöhnliches flüssiges und freies Chlorplatin taucht, so wird das Platin gefällt, aber als ein grauschwarzes Pulver und in Blättchen. Es bleibt nicht an der Stange haften und fällt bald auf den Boden des Gefässes. Es ist wahrscheinlich, dass die Wasserstoffgasentwicklung, die bei dem Fällen stattfindet, da sie oft zwischen den beiden Metallen erfolgt, die Trennung je nach dem Maasse dessen, was sich absetzt, bewirkt. Da ferner das Metall mit einer Oxydschicht bedeckt wird, so muss diese, ehe sie sich auflöst, durch ihre augenblickliche Dazwischenkunft das Anlegen des Metalles verhindern.

Indem ich die Umstände dieses Versuches auf verschiedene Weise modificirte, erlangte ich endlich dieses Anlegen in gleichförmigen und glänzenden Schichten. Es ist aber erforderlich, dabei mehrere Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, ohne welche der Versuch nur unvollkommen gelingt. Diese sind folgende: 1) Anfangs muss die Platinauflösung neutral oder alkalisch, 2) sie muss sehr verdünnt, 3) sie muss warm (ungefähr 60°), 4) die Berührung des Metalles (gehörig polirt) mit der Auflösung muss von sehr kurzer Dauer sein, 5) endlich das mit Platin überzogene Metallstück muss sogleich mit reinem Wasser gewaschen werden. Ohne diese Vorsichtsmaassregeln wird das Platin als schwarzes nicht sehr anhaftendes Pulver gefällt, welches sogleich durch Reiben weggenommen wird und keinen Glanz erhalten kann, oder stellenweise irisirend wird.

Ich will noch einige weitere Details über diese Versuche

geben. Reines Chlorplatin wurde durch Auflösen feinen Platindrahtes in Königswasser bereitet, das aus 3 Theilen Chlorwasserstoffsäure auf 1 Theil Salpetersäure bestand (wenn man 150 Theile Chlorwasserstoffsäure zu 15° und 50 Theile Salpetersäure zu 35° nimmt, so löst das daraus bereitete Königswasser etwa 26 Theile Platin auf). Diese Auflösung wurde in einem Glasballon mit sehr langem Halse vorgenommen, auf dem sich ein Trichter befand, um die sauren Dämpfe zu condensiren. Sobald das Platin aufgelöst ist, giesst man die erhaltene Flüssigkeit, welche rothbraun und stark sauer ist, in eine Schale, lässt sie kochen und neutralisirt sie dann allmählig mit anfangs concentrirtem, nachher sehr verdünntem und tropfenweise zugesetztem kohlensauren Natron. Man giesst so viel davon hinein, bis nach einem Kochen von einigen Minuten die Flüssigkeit nur schwach alkalisch reagirt und trübe wird. Um sich dieser Flüssigkeit zu bedienen, verdünnt man sie mit einer grossen Menge Wasser, ungefähr mit dem Zehnfachen ihres Volumens. Man setze davon so viel hinzu, bis die rothbraune in eine blasse orangegelbe Farbe übergeht. Alsdann wird sie gelinde über der Lampe bis zu einer Temperatur von 55° bis 60° erhitzt, worauf man einige Augenblicke die Metalle, welche man mit Platin zu überziehen wünscht, nachdem sie zuvor gut polirt worden sind, eintaucht. Bei dieser Temperatur reichen einige Secunden hin, um den metallischen Absatz über die ganze eingetauchte Oberfläche zu verbreiten. Dauert die Berührung längere Zeit, so setzt sich das Platin als Pulver ab und nimmt, indem es abfällt, auch das, welches anhaftete, mit sich.

Das Metall wird sogleich herausgenommen, in reinem Wasser gewaschen, schnell abgetrocknet und mit trocknem Leder abgerieben. Was es auch für eine Gestalt habe, ist es dann ganz mit Platin überzogen und hat zugleich Glanz. Diese Operation ist so einfach, dass selbst ein nicht sehr geschickter Arbeiter sie leicht ausführen kann, und sie bietet den Vortheil dar, dass sie in jedem Laboratorio in wenig Augenblicken und mit sehr unbedeutenden Kosten vorgenommen werden kann.

Versucht man verschiedene Metalle mit der auf diese Weise zubereiteten Auflösung mit Platin zu überziehen, so erhält man etwas verschiedene Resultate. Das Platin behält seine wirkliche Farbe und seinen Glanz nur bei einigen. Ich probirte Eisen,

Zink, Blei, Kupfer, Silber, Stahl, Weissblech, Messing und Argentan, um zu entdecken, auf welchen von diesen Metallen das Platin am besten haftete, und ich fand, dass gut polirtes Messing unter allen die besten Resultate giebt. Der Versuch misslingt niemals bei diesem Metalle und die anhaftende Platinschicht behält ihren ganzen Glanz. Mit Kupfer, Stahl und Argentan gelang es gleichfalls, mit den andern aber nicht so gut. Ich habe nicht nöthig zu erwähnen, dass, da durch das Abdampfen die Flüssigkeit sehr concentrirt wird, von Zeit zu Zeit Wasser zugesetzt werden muss, und dass, wenn man schon viel platinirt hat und dadurch die Flüssigkeit etwas erschöpft ist, die Metallstücken etwas länger *) eingetaucht werden müssen.

Da diese Platinirversuche mit reinem Chlorplatin gelungen waren, so wollte ich auch versuchen, ob man nicht dazu ein unreines Chlorür gebrauchen könnte, so wie man es aus dem rohen Platinerz erhält, welches 4 bis 5 fremde Metalle enthält. Robes amerikanisches Platin, ganz auf dieselbe Weise wie reiner Platindraht behandelt, gab eine Flüssigkeit, mit der man ganz gut platiniren konnte. Auch Platin vom Ural, dem noch mehr als dem andern fremden Metalle beigemengt ist, und das noch weniger kostet, auf dieselbe Weise in Chlormetall verwandelt, diente eben so gut zum Platiniren der erwähnten Metalle. Da nun aber die beiden rohen Platinsorten, obwohl sie viel Osmium, Iridium und Rhodium enthalten, ziemlich eben so gut sich zum Platiniren eignen, so könnte man vielleicht ohne Nachtheil zum Ueberziehen einiger Metalle die bei der Behandlung des Platinerzes erhaltenen Rückstände gebrauchen, und man würde auf solche Weise diese Substanzen benutzen, die, wie ich glaube, bis jetzt unbenutzt geblieben sind.

Von den erwähnten drei Verfahrungsarten ist offenbar die letztere die leichteste, schnellste und am wenigsten kostspielige. Eine Platinauflösung, wie ich sie bereitet habe, kann zum Ueberziehen einer sehr grossen Anzahl von Gefässen dienen, auch gestattet dieses Verfahren, dass man seine Geräthschaften selbst sehr leicht wieder ausbessern kann, wenn dieselben bei dem Gebrauche oder irgend einem Zufalle etwas gelitten haben.

*) Beim Fällen des Metalles entwickelt sich kein Gas, sondern die Flüssigkeit wird trübe.

Ich muss aber bekennen, dass es, was den chemischen Gebrauch betrifft, noch sehr unvollkommen ist; denn das Platin haftet nicht fest genug und widersteht den starken Säuren nicht sehr gut. Indessen bietet es vielleicht einige Anwendungen dar, oder wird sich noch vervollkommnen lassen. Das zweite Verfahren, mit dem Amalgame auf trocknem Wege, ist auch nicht sehr kostspielig, es lässt aber noch vieles zu wünschen übrig. Das erstere Verfahren dagegen ist kostspieliger, schwieriger auszuführen, erfüllt aber auch vollkommener seinen Zweck und verdient gewiss den Vorzug. Die inwendig auf diese Weise platinirten Abdampfungsgefässe leisten denselben Nutzen, wie die, welche ganz von Platin sind. Man könnte vielleicht bei einigen chemischen Geräthschaften die beiden Oberflächen doubliren oder auch die beiden Verfahrungsarten vereinigen, indem man das Innere des Gefässes durch Druck und die äussere Fläche durch Fällen oder durch das Amalgam platinirte.

LV.

Analyse eines Meteoreisens von Clairborne, Clarke County, Alabama.

Von

CHARLES T. JACKSON.

(Im Auszuge aus *the London and Edinburgh Philos. Mag. Nvbr. 1838. p. 350.*)

Dieses merkwürdige Mineral wurde in Alabama gefunden und anfangs wegen der darin befindlichen Streifen für ein Silbererz gehalten.

Bei der Untersuchung dieser Substanz zeigte es sich bald, dass es von jedem metallischen Erze irdischen Ursprungs sich unterscheide und dass es ein sehr eigenthümlicher und merkwürdiger Meteorit sei.

Nachdem ich seinen wahrscheinlichen Ursprung vermuthet hatte, erhielt ich auf eingezogene Erkundigungen folgende genauere Nachrichten über seinen Fundort.

Das Exemplar wurde auf der Oberfläche der Erde gefunden, nahe bei Lime Creek zu Clairborne in Alabama. Der Boden besteht an diesem Orte aus rothem Mergel oder Thon und die dort befindlichen Felsen sind Sandstein, der meistens eine graue Farbe besitzt. Die Masse, von der mein Exem-

plar abgebrochen war, besass eine unregelmässige, dreieckige Gestalt, war an den Ecken abgerundet, 10 Zoll lang und 5 oder 6 Zoll dick. Es war ausserordentlich schwer, so dass die ganze Masse nicht bequem fortgebracht werden konnte und daher vermittelst eines Schmiedehammers zerschlagen wurde, was nach einigen Schwierigkeiten gelang. Hierbei ist nur zu bedauern, dass ich, ungeachtet meiner Bemühungen, der ganzen Masse nicht habhaft werden konnte.

Beschreibung des Exemplars.

Es ist von einer unregelmässigen Gestalt, auf allen Seiten, mit Ausnahme der, wo es abgebrochen wurde, abgerundet, welche letztere eine rauhe, zerrissene Oberfläche mit hervorspringenden, silberglänzenden Streifen und dunkelgrünlichen und braunen zerfressenen Stellen zeigt, an denen eine grüne Flüssigkeit ausschwitzt, wenn man das Exemplar der feuchten Luft aussetzt.

Die abgerundete Oberfläche ist mit einer dünnen Schicht von Eisenchlorür bedeckt, nach dessen Entfernung sich zeigte, dass die Masse aus metallischer Substanz bestehe, die Aehnlichkeit mit dem Schmiedeeisen hat, wenn das Exemplar glänzend gefeilt wird. Als ich versuchte ein Stück abzubrechen, war die Masse ausserordentlich zähe und hämmerbar, so dass ich eine Feile und einen Meissel zu Hülfe nehmen musste.

Das specifische Gewicht von drei besonderen Bruchstücken verschiedener Theile der Masse war 5,750, 6,400 und 6,500. Die ganze Masse wog 28 Unzen Avoir du poisgewicht.

Nachdem ich das Exemplar in destillirtem Wasser mehrere Male gewaschen hatte, feilte ich eine Seite desselben glänzend und liess es der Luft in meinem Cabinette ausgesetzt. In einigen Tagen sammelten sich zahlreiche grasgrüne Tropfen einer Flüssigkeit auf seiner Oberfläche und wurden auswendig mit einem dünnen braunen Häutchen bedeckt. Diese Flüssigkeit hatte einen geringen alkalischen adstringirenden Geschmack; sie reagirte aber auf Lackmuspapier oder Brasilienholzauflösung nicht alkalisch. Einige Tropfen, in einer Proberöhre gesammelt und mit Wasser verdünnt, gaben mit salpetersaurem Silber einen reichlichen, weissen, käsigen Niederschlag, woraus sich die Anwesenheit von Chlor ergab. Kaliumeisen-

cyanür gab einen blauen Niederschlag, welcher Eisen anzeigte, und Ammoniak einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat. Nach dem Zusatze von salzsaurem Ammoniak zu einer Portion von der ausgeschwitzten Flüssigkeit wurde durch Ammoniak Eisenoxyd gefällt; die zurückbleibende Flüssigkeit besass eine blassblaue Farbe, welche Nickel anzeigte, und nach Zusetzen von reinem Kali bildete sich Nickelhydrat als dicker grüner Niederschlag.

Auf diese Weise ergab sich, dass die grünen Tropfen aus chlorwasserstoffsaurem Nickel und Eisen bestanden. Sie bilden sich ohne Zweifel durch die Wirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit auf die in dem Meteorsteine enthaltenen Metallchloride.

Analyse der Masse.

Nachdem mehrere Stücke vermittelst eines stählernen Meissels und eines Hammers von dem Exemplar abgeschlagen worden waren, wurde ihr specifisches Gewicht aufgesucht und sie wurden dann der Analyse unterworfen.

Exemplar I. Ein 25 Gran wiegendes Stück, dessen specifisches Gewicht 5,750 betrug, wurde in eine Glasflasche gebracht und reine Salpetersäure darauf gegossen. Es erfolgte keine Wirkung, bis Hitze angewendet wurde. Hierauf erfolgte ein heftiges Aufbrausen unter Entwickelung von Dämpfen von salpetriger Säure, und die Auflösung wurde schnell und vollständig bewirkt. Die Solution wurde alsdann mit einer hinreichenden Menge von Salmiakauflösung behandelt, um die Fällung des Nickels zu verhindern, und dann durch Ammoniak das Eisenoxyd gefällt. Als sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hatte, wurde das Ganze auf ein Filter gebracht, das Eisenoxyd gehörig gewaschen, getrocknet, in einer Platinschale geglüht und gewogen. Das Gewicht betrug 23,5 Gran Eisenoxyd = 16,296 Gr. metallisches Eisen.

Die durch das Filter gegangene Flüssigkeit besass eine hellblaue Farbe, mit einer geringen Amethystnuance, welche Nickel anzeigte. Diese Auflösung und das zusammengegossene Waschwasser wurden in einem Glasgefässe bis zu einem geringen Volumen abgedampft und dann noch warm mit einer heissen Auflösung von reinem Kali behandelt, wodurch ein

voluminöser grüner Niederschlag von Nickelhydrat gefällt wurde. Dieser, auf einem Filter gesammelt, gewaschen, gehörig getrocknet und in einem Platintiegel geglüht, wog 8,8 Gr. Diese Menge Nickeloxyd beträgt 6,927 metallisches Nickel.

Analyse des zweiten Exemplars. Ein Stück von dem Meteorstein, welches 50 Gran wog, hatte ein specifisches Gewicht = 6,500.

Es wurde in eine Glasflasche gebracht, vollkommen reine Salpetersäure darauf gegossen und allmählig Hitze angewendet, bis es völlig aufgelöst war. Darauf wurde mit reinem destillirten Wasser verdünnt und eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzugesetzt, wodurch ein reichlicher käsiger, weisser Niederschlag von Chlorsilber erfolgte. Nach Beendigung der Operation filtrirte ich die Auflösung, sammelte das gewaschene Chlorsilber, trocknete und schmolz es in einer kleinen Porcellanschale. Sein Gewicht betrug 3 Gran, welche 0,74 Gr. Chlor oder 0,76 Chlorwasserstoffsäure entsprechen.

Darauf wurde die Auflösung vermittelst Chlorwasserstoffsäure von dem salpetersauren Silberoxyde befreit und filtrirt. Es wurde nach Zusetzen von Salmiak das Eisenoxyd vermittelst reinen Ammoniaks gefällt und nach dem Waschen, Trocknen und Glühen gewogen. Sein Gewicht betrug 48 Gran, die 33,28 Gr. metallischen Eisens entsprechen.

Das Nickeloxyd wurde vermittelst einer reinen Kaliauflösung gefällt und nach dem Sammeln, Waschen, Trocknen und Glühen gewogen. Ich erhielt 15,8 Gr. Nickeloxyd, d. h. 31,6 Procent, welche 24,708 Procent metallischen Nickels entsprechen. Nach der Abscheidung der Metalloxyde wurde die Auflösung vermittelst einer Auflösung von essigsaurem Baryt behandelt, und es bildete sich ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher, nach dem Waschen und Trocknen gewogen, 27 Gr. gab, welche 2 Gr. Schwefel entsprechen.

Da die Anwesenheit von Chrom und Mangan angezeigt worden war, so löste ich einen besondern Theil des Meteorsteins, der 10 Gran wog, in Chlorwasserstoffsäure auf, setzte eine hinreichende Menge von Weinsteinsäure zu, um die Oxyde aufgelöst zu erhalten, neutralisirte die Säure durch Ammoniak und fällte das Eisen und Nickel vermittelst eines Stroms von Schwefelwasserstoffgas. Nach dem Filtriren dampfte ich die

Auflösung bis zur Trockne ab und verbrannte die Weinsteinsäure in einer kleinen Platinschale unter der Muffel, wodurch ich eine kleine Menge Chromsäure erhielt, die vor dem Löthrohre an ihren Charakteren erkannt wurde. Sie betrug 3 Procent. Die Menge des Mangans wurde gleichfalls bestimmt.

Aus den obigen Analysen erhellt, dass das 1. Exemplar von Meteoreisen, welches ein specifisches Gewicht von 5,750 hatte, in 25 Gr. enthält:

Metallisches Eisen	16,296	=	65,184 Proc.
Metallisches Nickel	6,927	=	27,708 Proc.

und im 2. Exemplare, das ein specifisches Gewicht von 6,500 hat, fand ich in 50 Gr.

		oder in 100 Gr.
Metallisches Eisen	33,280	66,560
Metallisches Nickel	12,354	24,708
Metallisches Chrom und Mangan	1,625	3,240
Schwefel	2,000	4,000
Chlor	0,740	1,480
	49,999	99,988.

Man wird bemerken, dass dieser Meteorstein eine ungewöhnliche Menge Nickel enthält, und dass das Vorkommen des Chlors in einer Substanz meteorischen Ursprungs hier zum erstenmale erwähnt wird.

Ich fordere daher die Chemiker zu einer genauen Untersuchung von Meteorsteinen in dieser Beziehung auf, da das Vorkommen des Chlors bei früheren Analysen übersehen worden sein dürfte.

Sein Vorkommen in meteorischen Substanzen ist von grosser Wichtigkeit für die Erklärung ihrer chemischen Erscheinungen, während sie durch unsere Atmosphäre gehen.

Auch muss ich erinnern, dass Eisenchlorid sich bei einer hohen Temperatur leicht verflüchtigt, und dass es in reichlicher Menge aus den Kratern der Vulcane auf verschiedenen Theilen unsrer Erde ausgedunstet wird.

LVI.

Ueber das arabische Gummi, die pektische Säure und die Zusammensetzung der Torfarten.

Von
G. J. MULDER.

(Bullet. de Néerlande No. 17. 1838.)

Die Versuche von Berzelius über das Gummi bestimmten Liebig, diesen Körper, sowohl in freiem Zustande bei 100° getrocknet als in Verbindung mit Bleioxyd, als $C_{12}H_{22}O_{11}$ zu betrachten. Seit einiger Zeit hat man angefangen, diese Formel in $C_{12}H_{18}O_{9}$ zu verwandeln *), die auch für den Zucker und die Stärke in der bei 170°—180° getrockneten Bleiverbindung gelten würde.

Freies, so wie auf drei verschiedene Arten mit Bleioxyd verbundenes Gummi, bei 130° an der Luft getrocknet, gaben mir Resultate, welche nur mit der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ übereinstimmen. Die Details enthält das *Natuur en Scheikundig Archief. 1838. No 1.*

	Arab. Gummi.	Bleigummate.			Senegal-Gummi.	Java-Gummi.	At.	Berechn.
Kohlenst.	45,10	45,29	45,23	44,23	44,92	45,22	12	44,92
Wasserst.	6,10	6,10	6,01	6,00	6,09	6,09	20	6,11
Sauerst.	48,80	48,61	48,76	49,02	48,99	48,69	10	48,97.

Die vollkommene Uebereinstimmung zwischen diesen Versuchen hatte mir die Ueberzeugung gegeben, dass es bei dieser Art von Versuchen unmöglich sei, sich sechsmal auf dieselbe Weise zu irren. Ich schloss demnach, dass das Gummi bei 130° sowohl im freien Zustande als in Verbindung mit Bleioxyd aus $C_{12}H_{20}O_{10}$ bestehe. Das Resultat von Berzelius, wenn es dessen bedarf, wird also durch diese Ergebnisse bestätigt. Das Gummi verliert kein Wasser durch die Verbindung mit Bleioxyd, aber durch Erhöhung der Temperatur.

Bei 130° aber unterscheidet sich das Bleigummat noch durch 1 At. Wasser mehr nach Peligot's Versuchen **).

Um das Bleigummat zu studiren, muss man, wie ich

*) Siehe d. Journal Bd. XIV, S. 65.

**) Dieses Journ. Bd. XIV, S. 457.

glaube, mit der Untersuchung des freien Gummi's beginnen. Wenn sich das Gummi bei erhöhter Temperatur zersetzt, so kann sich vielleicht auch das Gummi in dem Gummate zersetzen. Ich setzte arabisches Gummi, welches bei 130° vollkommen weiss war, einer Temperatur von 135° aus. Es begann sich zu färben. Bei 140° war es schon gelb, und diese Färbung nahm mit jedem Grade des Thermometers zu. Bei 160° begann es den Geruch des verbrannten Gummi's zu geben und bei 170° - 180°, der Temperatur bis zu welcher die Amylate, Sacharate und Gummate des Bleioxydes erhitzt werden müssen, um sie wasserfrei zu erhalten, verbreitet das arabische Gummi einen sehr deutlichen Geruch nach verbranntem Zucker und wird braun.

Diesen Körper noch arabisches Gummi zu nennen, würde, wie mir scheint, den ersten Regeln der Chemie entgegen sein. Die Farbe hat sich vollständig verändert, der Körper verbreitet einen deutlich brenzlichen Geruch und löst sich nur noch theilweis in Wasser auf.

Nichts ist natürlicher, als dass die Zusammensetzung sich geändert haben muss. Das bis 160° erhitzte Gummi gab mir C 46,11, H 6,06, O 47,83. Es war fast thöricht *(j'ai fait une folie)*, dieses Gemenge zu analysiren, denn da das Gummi einen brenzlichen Geruch verbreitete, so musste es natürlich noch etwas Anderes als Wasser verloren haben. Das Bleioxydgummat, der gleichen Temperatur ausgesetzt, erleidet die nämlichen Veränderungen. Ich nehme mir also die Freiheit zu schliessen, dass die Existenz eines aus $C_{12}H_{18}O_9 + 2\dot{P}b$ bestehenden Bleigummates sehr zweifelhaft sei und dass, wenn es einen so zusammengesetzten Körper giebt, dieser kein Gummi mehr enthält.

Was den Zucker betrifft, so beginnt er bei 165° gelb zu werden; bei 170°, der Temperatur bei welcher Hr. Peligot das Sacharat trocknete, wird er völlig zersetzt. Bei 160° schmilzt der Zucker, giebt bei 167° Säure, welche Lackmus röthet, und wird braun. Der bei 167° geschmolzene Zucker giebt beim Wiederauflösen in Wasser eine braune Flüssigkeit. Es bleibt also zu beweisen, dass der bei 170° mit Bleioxyd erhitzte Zucker noch Zucker sei. Der bis 167° erhitzte freie Zucker ist kein Zucker mehr.

Fernere Versuche werden entscheiden, ob in mit Bleioxyd verbundener Stärke bei 180° noch Stärke ist. Die Stärke verliert bei der Verbindung mit Bleioxyd, wie angegeben, kein Wasser. Es ist möglich, dass das mit der Stärke gefällte Oxyd sie bei 180° zersetze; ich habe keine Versuche darüber angestellt.

Herr **Regnault** hat die pektische Säure analysirt *) und dafür die Zusammensetzung $C_{11}\,H_{14}\,O_{10}$ erhalten, was von meinem Resultate $C_{12}\,H_{16}\,O_{10}$ abweicht. **Regnault** hat die Substanzen bei 150°, ich bei 120° — 130° getrocknet. Diese Verschiedenheit und die Achtung, welche ich den Arbeiten Hrn. **Regnault's** und seinem Talente zolle, haben mich veranlasst, einige Analysen zu wiederholen. Aber das Resultat war immer dasselbe wie früher. Ich fand den Wasserstoffgehalt nie geringer als 4,95, den Kohlenstoff in der Regel etwas über 45,47, welche Menge die Formel giebt. Ich muss bemerken, dass das Kupferoxydpektat von Rüben, welches ich anwandte, auf die früher angegebene Weise bereitet war. Bei 130° ist es grün, wird aber bei 150° etwas röthlich.

Herr **Regnault** hat die Torfarten von *Vulcaire, Long* und *Champ du feu* analysirt **), um die darin enthaltene Menge brennbarer Substanz zu bestimmen. Ich habe eine solche Untersuchung mit drei Arten von niederländischem Torf angestellt. (*Konst- en Letterbode, 22. Jun. 1838.*) Die Resultate waren:

Torfarten.	Kohlen-stoff.	Wasser-stoff.	Sauer-stoff.	Asche.	Kohlen-stoff.	Wasser-stoff.	Sauer-stoff.
Dichter aus Friesland	57,16	5,65	33,39	3,80	59,42	5,87	34,71
Leichter desgl.	59,86	5,52	33,71	0,91	60,41	5,57	34,02
Holländischer	50,85	4,64	30,25	14,25	59,27	5,41	35,32
Vulcaire	57,03	5,63	31,76	5,58	60,40	5,86	33,64
Long	58,09	5,93	31,37	4,61	60,89	6,21	32,90
Champ du feu	57,79	6,11	30,77	5,33	61,05	6,45	32,50

*) Dieses Journ. Bd. XIV, S. 270.

**) Dieses Journ. Bd. XIII, S. 160.

Man kann demnach nicht mehr an der Identität des ausgebildeten Torfes, der sich unter verschiedenen Umständen erzeugt hat, zweifeln.

XLVII.

Ueber die Zusammensetzung des Krümelzuckers.

Von

O. L. ERDMANN.

Aus den Versuchen von Brunner über die Zusammensetzung des Stärkezuckers ist von Berzelius die Formel $C_{12}H_{24}O_{12}$ für den wasserfreien Krümelzucker abgeleitet worden. Diese Formel wurde durch eine von mir und Lehmann angestellte Untersuchung des Harnzuckers bestätigt *), bei welcher wir fanden, dass die krystallisirte Verbindung von Harnzucker mit Kochsalz aus $C_{24}H_{52}O_{26} + NaCl$ besteht, aber bei 100° 2 At. (4,08 p.C.) Wasser verliert, wodurch sie in $C_{24}H_{48}O_{24} + NaCl$ übergeht.

Zufolge der Untersuchungen von Peligot **) verliert aber die krystallisirte Verbindung bei 160° 6 p.C. Wasser, und Hr. Peligot schliesst daraus, dass der Zucker in der Kochsalzverbindung $C_{24}H_{46}O_{23}$ oder, nach seiner Betrachtungsweise, a. a. O. $C_{24}H_{42}O_{21} + 2H_2O$ sei, dass die Verbindung $C_{24}H_{52}O_{26} + Cl_2Na$ also 3 At. Wasser verliere, welche der Berechnung nach 6,1 p.C. betragen müssten.

Da die krystallisirte Verbindung nicht vollkommen von anhängendem Wasser befreit werden kann, ohne Krystallwasser abzugeben, so hätte unstreitig ein grösserer Wassergehalt gefunden werden müssen als der berechnete. Diess und der Umstand, dass ich bei früheren Versuchen den Zersetzungspunct der Verbindung ziemlich niedrig fand, hat mich veranlasst, einige neue Versuche über das Verhalten des Harnzucker-Kochsalzes, so wie des Stärkezucker- und Traubenzucker-Kochsalzes anzustellen. Die zu entwässernde Substanz wurde in einem engen Probirglase durch ein Chlorzinkbad erhitzt,

*) Dieses Journ. Bd. XIII, S. 111.

**) Dieses Journ. Bd. XV, S. 65.

dessen Temperatur ich mittelst eines sehr genauen Thermometers von Collardeau regulirte. Das Probirglas war mit einem Korke verschlossen, durch welchen das Ende einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre ging, die mit der Luftpumpe in Verbindung stand, um abwechselnd die Luft auszupumpen und trockne Luft wieder einströmen zu lassen.

Harnzucker.

2,570 Grm. krystallisirtes Harnzucker-Kochsalz im lufttrocknen Zustande fein zerrieben, wurden so lange bei 130° erhitzt, als sie noch an Gewicht verloren. Der Gewichtsverlust betrug bei den letzten übereinstimmenden Wägungen 0,119 Grm. = 4,63 p.C. Als die Temperatur auf 160° erhöht wurde, trat deutlich Zersetzung der Substanz ein; sie färbte sich gelblich, entwickelte Caramelgeruch und löste sich in Wasser mit gelber Farbe auf.

1,384 Grm. derselben Substanz, bei 130° getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte, verloren 0,062 Grm. = 4,48.

Die Temperatur wurde nun allmählig erhöht, um den Punct zu ermitteln, bei welchem die Zersetzung beginnt. Die Substanz blieb jeder der angegebenen Temperaturen etwa 10 Minuten lang ausgesetzt. Bei 144° trat ein schwacher brenzlicher Geruch ein. Die Gewichtsabnahme war auf 0,069 Grm. gestiegen.

Bei 150° zeigte sich ein deutlicher Caramelgeruch, die Substanz begann gelblich zu werden. Der Gewichtsverlust hatte sich nur um 1 Milligr. vermehrt.

Bei 156° war die gelbliche Färbung noch deutlicher, die Gewichtsabnahme betrug 0,072 Grm.

Bei 160° war die Substanz in völliger Zersetzung begriffen, sie verbreitete einen starken Caramelgeruch, war bräunlich-gelb und begann zusammenzusintern. Der Gewichtsverlust war auf 0,075 Grm. gestiegen, erreichte also nahe 6 p.C. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass dieser Verlust nicht blos in Wasser bestanden haben kann. Die Auflösung der Substanz in Wasser war braungelb.

Stärkezucker.

Die angewandte Verbindung von Stärkezucker mit Kochsalz war durch anhängende kleine Kochsalzkrystalle verun-

reinigt und gab deshalb, bis 100° erhitzt, noch nicht 4 p.C. Wasser. Diess hinderte indess nicht, sie zur Bestimmung des Zersetzungspunctes der Verbindung anzuwenden.

Bei 120° verlor die bei 100° getrocknete Substanz nicht an Gewicht und zeigte überhaupt keine Veränderung.

Bei 130° verlor sie 2 Milligr., zeigte einen merklichen Caramelgeruch, aber noch keine Färbung.

Bei 150° wurde die Farbe gelblich und es trat ein deutlicher Caramelgeruch ein.

Bei 160° wurde sie sehr gelb, sinterte zusammen und hatte nun im Ganzen 6 Milligr. abgenommen. Sie löste sich jetzt in Wasser mit bräunlich-gelber Farbe auf.

Traubenzucker.

Der Traubenzucker war aus Rosinen dargestellt. Die Kochsalzverbindung besass alle Kennzeichen der Reinheit. Sie wurde fein zerrieben und dann etwa eine Stunde über Schwefelsäure stehen gelassen, um sie möglichst vollständig von anhängendem Wasser zu befreien.

Um jeden Zweifel über die Identität dieser Verbindung mit den bereits untersuchten Harnzucker- und Stärkezuckerverbindungen zu beseitigen, wurde sie analysirt.

0,501 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten beim Verbrennen an offener Luft 0,0699 Kochsalz = 13,95 p.C., während die Berechnung nach $C_{24} H_{48} O_{24} + Na\,Cl$ 13,936 giebt.

0,602 Grm., bei 125° getrocknet, gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,7505 Kohlensäure = 34,47 p.C. Kohlenstoff, während die Berechnung 34,62 p.C. fordert. Das Wasser ging verloren. Die erhaltenen Resultate genügen indessen, die Identität des Traubenzucker-Kochsalzes mit dem Harnzucker- und Stärkezucker-Kochsalze darzuthun.

1,170 Grm. der wasserhaltigen, auf die oben angegebene Weise möglichst von anhängendem Wasser befreiten Substanz verloren bei 112° 0,048 Grm. = 4,11 p.C. Wasser. (Berechnung 4,08). Dieser Gewichtsverlust nahm bei 125° nicht zu. Bei 150° trat schon deutliche Zersetzung ein.

Ich glaube aus diesen Versuchen schliessen zu müssen, dass die bisher angenommene Formel für den nicht krystallisirbaren Zucker noch nicht verlassen zu werden braucht. Ich

theile sehr die in dem vorhergehenden Aufsatze von **Mulder** ausgesprochene Befürchtung, dass auch die bis zu 160° erhitzten Bleioxydverbindungen nicht mehr die Substanzen enthalten, deren Atomgewichte man zu bestimmen suchte.

XLVIII.

Untersuchung von Harnsteinen, aus kohlensaurem Kalk bestehend.

Von

R. F. MARCHAND.

Unter den grossen Mengen von Harnsteinen, welche fortwährend von Chemikern aus medicinischen Gründen mehr als aus rein chemischen untersucht werden, ist es sehr selten, solche anzutreffen, welche aus *kohlensaurem Kalk* bestehen, oder solche, welche, wenn auch nur wenig, von dieser Substanz enthalten. **Proust**, welcher diesen Bestandtheil zuerst auffand, untersuchte einen sieben Unzen schweren Stein, welcher 80 % kohlensauren Kalk und 20 % basisch-phosphorsaure Kalkerde enthielt. Harnsäure war nicht darin vorhanden. Ein anderer Stein bestand fast gänzlich aus kohlensaurem Kalk und zeigte nur Spuren von harnsaurem Kalk. **Cooper**, **Prout**, **Smith** fanden später ganz ähnliche Steine, so auch **Frommherz** (*Schweigger's Jahrbuch der Phys. u. Chemie Bd. 46, p. 329*) und **Bergemann** (*Poggend. Ann. Bd. XIX, p. 516*). Jener bestand aus:

0,91	kohlensaurem Kalk
0,03	phosphorsaurem Kalk
0,04	Eiweiss, Farbstoff und Spur von Eisenoxyd.

In der Mitte befand sich ein Stückchen Quarz als Kern.

Keir in Moskau hatte einen sehr grossen Harnröhrenstein extrahirt, den **Reuss** analysirt hat. Er bestand meist aus kohlensaurem Kalk und etwas harnsaurem Ammoniak. (*Edinb. med. and surg. Journ. Juli 1837, p. 61*). **Bergemann's** Stein bestand fast nur aus kohlensaurem Kalk und thierischer Materie.

Le Canu und **Ségalas** haben bei ihrer letzten Untersuchung über die Harnsteine, welche sie über eine grosse An-

zahl von Steinen ausdehnten, keinen einzigen angetroffen, welcher aus kohlensaurem Kalk bestände, und nur wenige, welche Spuren davon enthielten.

Von dem Berliner anatomischen Cabinette wurden mir vor einiger Zeit mehrere kleine Steine dieser Art mitgetheilt. Es waren 17 an der Zahl, und sie wogen zusammen 0,964 Grm. Sie hatten die Grösse eines Stecknadelkopfs bis zu der einer Erbse, waren auf der Oberfläche etwas röthlich gefärbt und besassen eine ungemeine Härte. Das Innere war weiss. Sie liessen sich in äusserst feine, concentrische Schichten zertheilen, welche unter dem Mikroskope eine krystallinische Structur zeigten. Das innere Ansehen der Steine und auch schon die Oberfläche war der Perlmutter sehr ähnlich; überhaupt scheint eine allmählige Ablagerung von kohlensaurem Kalk und thierischer Materie ein solches Ansehen herbeizuführen, was auch die Bildung der *künstlichen Perlmutter* bestätigen möchte. Einer Analyse zufolge bestanden die Steine aus:

96,50	kohlensaurem Kalk
2,05	phosphorsaurem Kalk
0,05	Eisenoxyd
1,40	thierischer Materie
100,00.	

Mit Alkalien behandelt, wurde zwar Ammoniak entwickelt, welches ich jedoch der Zersetzung der thierischen Substanz zuschreibe, daher ich die Anwesenheit des Ammoniaks in Reuss's Fall in Zweifel ziehen möchte.

Harnsäure kommt in diesen Steinen selten vor; und vielleicht ist der Harn überhaupt in diesen Fällen frei von dieser Säure. Bei grasfressenden Thieren, deren Harn keine Harnsäure enthält, sind diese Steine nicht selten. Wurzer und Trommsdorff fanden solche Steine oft bei Ochsen und Pferden.

LIX.

Ueber die Zusammensetzung des Cystic-Oxydes.

Von

R. F. MARCHAND.

Diese Substanz, von Wollaston aufgefunden und später nur selten wieder angetroffen, hat ihren Namen von dem Ent-

decker derselben erhalten, weil er glaubte, sie sei der Blase eigenthümlich und ihr Vorkommen an diesen Ort gebunden. Marcet fand sie später in den Nieren wieder; daher schon aus diesem Grunde dieser Name verworfen zu werden verdient, abgesehen davon, dass er falsche Vorstellungen erweckt.

Prout war lange Zeit der Einzige, welcher diesen Körper der Analyse unterwarf; Lassaigne, welcher so ganz andere Resultate als jener geschickte Analytiker erhielt, muss nothwendiger Weise eine ganz verschiedene Substanz unter den Händen gehabt haben. Die Analyse des englischen Chemikers ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
3 At. Kohlenstoff	30,00	29,87
1 At. Stickstoff	11,67	11,86
6 At. Wasserstoff	5,00	5,12
4 At. Sauerstoff	53,33	53,15
	100,00	100,00.

Ich will das Resultat des Hrn. Lassaigne anführen, um zu beweisen, dass es unmöglich derselbe Körper gewesen sein kann, dem er diesen Namen beigelegt hat:

Kohlenstoff	36,2
Stickstoff	34,0
Wasserstoff	12,8
Sauerstoff	17,0
	100,0.

Will man aus diesem Resultat eine Formel berechnen, so stimmt am besten damit:

$$C_8\,N_5\,H_{25}\,O_2.$$

Diese giebt nämlich:

$$C_8 = 36{,}48$$
$$N_5 = 35{,}20$$
$$H_{25} = 12{,}40$$
$$O_2 = 15{,}92$$
$$100{,}00.$$

Die Abweichung im Stickstoffgehalt ist gross, doch nicht zu gross, um nicht einer ungenauen Methode zugeschrieben werden zu dürfen. Ich bin indessen weit entfernt, dieser Formel den geringsten Werth beilegen zu wollen.

Herr Thaulow aus Christiania hat sich vor einiger Zeit mit der Analyse dieser merkwürdigen Substanz beschäftigt, und

die Angabe des Hrn. **Baudrimont**, dass Schwefel darin enthalten sei, bestätigt *). Zugleich führt er an, dass Hr. **Pelouze** die Resultate erhalten habe, welche **Prout** anführt.

Die Analysen des Hrn. **Thaulow**, angestellt im Laboratorium des Hrn. **Liebig**, führten zu der Formel:

				Gefund.	Prout.	Pelouze.
6C	458,610	=	30,31	30,01		29,87
2N	177,040	=	11,70	11,00		11,86
12H	74,877	=	4,94	5,10		5,12
4O	400,000	=	26,47	28,38		53,15
2S	402,330	=	26,58	25,51		00,00
	1512,857	=	100,00	100,00		100,00.

Welches die rationelle Formel für diesen Körper sei, kann man in diesem Augenblick natürlich nicht entscheiden.

Als mir vor einiger Zeit von dem Berliner anatomischen Cabinette Harnsteine zu einem gewissen Zwecke mitgetheilt wurden, von denen auch die kohlensauren Kalksteine genommen worden waren, die ich so eben beschrieben habe, übersah ich ein kleines Fragment eines Steines, welcher mir durch Hrn. **Thaulow's** Abhandlung wieder in's Gedächtniss zurückgerufen wurde. Es war eine gelbliche, harte, zerreibliche, krystallinische Masse, welche schwerer als Wasser und darin vollkommen unlöslich war. Ich vermuthete darin Blasenoxyd und fand meine Vermuthung vollkommen bestätigt. Leider war die Menge des Körpers so unbedeutend, dass sie kaum zu wenigen Versuchen ausreichte, jedoch hoffe ich den Rest des Steins künftighin aufzufinden und dann meine Untersuchung weiter ausdehnen zu können.

Die ganze Menge des Steines betrug 0,486 Grm. Er wurde in heisser Ammoniakflüssigkeit aufgelöst, wobei 0,004 Grm. zurückblieben, filtrirt und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Nachdem die Substanz in zarten, weissen Blättchen angeschossen war, wurde sie zerrieben und noch 14 Tage unter der Luftpumpe über Schwefelsäure gelassen, um jede Spur von Ammoniak zu entfernen. Darauf wurden 0,230 Grm. durch Königswasser oxydirt und die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Es wurden dabei 0,426 Grm.

*) Annalen der Pharmacie Bd. XXVII, S. 197.

schwefelsaurer Baryt erhalten. Diess entspricht 25,55 % Schwefel. Diess ist sonderbarer Weise genau so viel als Hr. Thaulow erhalten hatte.

Da der Rest des Steines zu gering war, um einen entscheidenden Versuch damit anstellen zu können, so verwandte ich denselben zu einer Stickstoffbestimmung.

0,24 Grm. der Substanz wurden dazu verwendet, eine Menge, welche zu gering ist, um ein Resultat zu geben, auf welches man irgend eine theoretische Ansicht stützen könnte. Es wurden 22,5 C.C. Stickstoff bei 0° und 0,76 M.B. erhalten. Diess ergiebt eine Menge von 11,88 % Stickstoff. Leider stand mir kein Material mehr zu Gebote, den Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt der Substanz zu bestimmen. Diese beiden Versuche reichen übrigens hin, die Identität meiner Substanz und der von Hrn. Thaulow untersuchten zu beweisen.

Sollte ich so glücklich sein, den Rest des Steines aufzufinden, so werde ich, wie gesagt, mich bemühen, noch ferneren Aufschluss über diese sonderbare Verbindung zu erhalten.

LX.

Mittel, um Chokolade, die mit Stärke und Mehl verfälscht ist, zu erkennen.

(Journ. de Chimie méd. T. IV, p. 467.)

Mit Unrecht haben einige Personen angenommen, dass die Verfälschung der im Handel vorkommenden Chokolade mit Stärke durch Reagentien nicht erkannt werden könnte; sie stützten sich darauf, was Hr. Dulk, Prof. zu Königsberg, gesagt hat, nämlich dass 100 Theile Cacao 10,91 Theile Amidon enthielten *); durch den Versuch des Hrn. Delcher, Apotheker zu Castillon, ist aber erwiesen, dass der Cacao keinen amylumartigen Stoff enthält.

Eine Commission aus der Mitte des *Conseil de salubrité* zu Paris hat darüber Versuche angestellt, aus denen sich ergiebt, dass das leichteste Mittel, um zu entdecken, ob die

*) Diese Angabe rührt wahrscheinlich nicht von Hrn. Prof. Dulk, sondern von Hrn. Lampadius her. Erdmann's Journ. für techn. und ökonom. Chemie. Bd II, S. 151. d. Rd.

Chokolade Mehl oder Stärke enthält, darin besteht, dass man 4 Grm. Chokolade mit 250 Grm. Wasser kocht, die kochende Flüssigkeit filtrirt und die abfiltrirte Flüssigkeit mit alkoholischer Jodtinctur behandelt.

Diese Tinctur wird mit dem Decoct von stärkefreier Chokolade eine gelbbraune Farbe geben, während die Stärke oder Mehl enthaltende Chokolade eine mehr oder weniger tiefe blaue Farbe giebt.

Die Mitglieder der Commission haben durch einen Fabricanten sechs Proben von Chokolade anfertigen lassen:

Die erste enthielt auf das Pfund 16 Gr. Stärke.
„ zweite „ „ „ „ 16 Gr. Mehl.
„ dritte „ „ „ „ 32 Gr. Stärke.
„ vierte „ „ „ „ 32 Gr. Mehl.
„ fünfte „ „ „ „ 64 Gr. Stärke.
„ sechste „ „ „ „ 64 Gr. Mehl.

Sie fanden, dass die beiden ersten Proben eine blaue Farbe gaben, indessen dass die mit Stärke versetzte durch die braune Farbe der Chokolade modificirt war, was bei der anderen Probe nicht stattfand.

Bei den vier übrigen Proben fand man eine sehr intensive blaue Färbung, welche bei den beiden letzten am stärksten war.

Die vollkommen fein geriebene Chokolade zeigt, wenn sie *im Winter* in Formen gegossen ist, einen glänzenden, glatten Bruch, während sie im Gegentheil *im Sommer*, ganz auf dieselbe Weise zerrieben, einen weisslichen, körnigen Bruch zeigt. Diese Veränderung im Bruch zeigt keine Verfälschung an; sie rührt von der Temperatur her, welche eine Veränderung in der symmetrischen Anordnung der Theile bedingt. Man kann sich von dieser Thatsache überzeugen, wenn man ein Stück Chokolade mit körnigem Bruch erweichen lässt und nun der Kälte aussetzt, so ändert sich ihr Bruch in einen homogenen und glatten um.

A. Chevallier.

LXI.
Literarische Nachweisungen.

Aunalen der Pharmacie. Januar 1838.

Untersuchungen über die Constitution der kleesauren, salpetersauren, phosphorsauren und schwefelsauren Salze und der Chlorüre. Von Thomas Graham.

Weiterer Beitrag über die Zusammensetzung der organischen Basen. Von V. Regnault. (Mit Bemerkungen von J. Liebig.)

Zersetzung des essigsauren Bleioxydes bei hoher Temperatur. Von Wöhler. (Bildung von anderthalb basisch-essigsausem Bleioxyd.)

Leichte Bereitungsart von Cyankalium. Von Wiggers. (Durch Einleiten von Cyan in eine Lösung von Kali in Alkohol.)

Ueber die Tinct. nervina Bestuscheffii etc. Von Kerner.

Chemische Notizen. Von R. Böttger. (Die knallsauren Salze wirken bei der Detonation nicht vorzugsweise nach *unten*. Auftreten von Elektricität bei chemischer Wirkung. Ueber das Wirksame im sogenannten Rhusma, und Nachweisung, dass das Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium in vorzüglichem Grade die Eigenschaft besitzt, das Barthaar zu zerstören, ohne die Haut anzugreifen. Reinigung von Phosphoroxyd durch Schwefelkohlenstoff. Künstlicher Rubin. Empfehlung der Methode Sandall's zur Bereitung des Zinnoxyduls etc.)

Ueber das Verhalten der schwefligen Säure gegen Zinnchlorür. Von C. Hering. (Das Resultat der Einwirkung ist Fällung von Zinnsulfid und Bildung von Zinnchlorid.)

Das enträthselte Geheimniss der geistigen Gährung. (Satyre.)

Amalgamirung von Zinkplatten zu Faraday'schen Säulen.

Archiv der Pharmacie. Von Brandes *und* Wackenroder. *October 1838.*

Ueber Chelidonin und Pyrrhopin. Von Polex. (Alkaloïde in Chelidonium.)

Polytechnisches Journal. Zweites Novemberheft. 1838.

Verbesserungen in der Fabrication von Zucker etc. (Patentanzeige.)

Literatur.

Årsberättelse om framstegen i Fysik och Kemi afgiven den 31 Mars. 1837. Af Jac. Berzelius *etc. Stockholm. 1837.*

Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften. Von Jacob Berzelius. Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften den 31. März 1837. Im Deutschen herausgegeben von F. Wöhler. Siebenzehnter Jahrgang. 1 u. 2. Heft. Tübingen bei H. Laupp. 1838. 8.

LXII.

Ueber die Zusammensetzung der organischen Basen.

Von

V. REGNAULT.

(Annales de Chim. et de Phys. Juin 1838. S. 113.)

Die organischen Basen sind schon von mehreren ausgezeichneten Chemikern untersucht und ihre Zusammensetzung ist vornehmlich in der letzteren Zeit von Pelletier, Dumas und Liebig einer gründlichen Forschung unterworfen worden. Liebig ist zu dem merkwürdigen Resultate gelangt, dass bei allen organischen Basen auf 1 Atom Base 2 Atome Stickstoff kommen und dass folglich ihre Sättigungscapacität dieselbe ist, als wenn der Stickstoff darin als Ammoniak in Verbindung mit einer Substanz vorhanden wäre, die seine basische Kraft durchaus nicht neutralisirte. Dieses die Zusammensetzung der Pflanzenbasen ordnende Gesetz war durch eine grosse Anzahl Analysen bestätigt und von allen Chemikern angenommen worden.

Untersucht man jedoch mit Aufmerksamkeit die Reihe der Salze, welche diese Basen mit den Säuren bilden, so bemerkt man bald ziemlich sonderbare Anomalien. So würden z. B. das schwefelsaure Chinin und das schwefelsaure Cinchonin, welche durch Sättigen dieser Basen vermittelst verdünnter Schwefelsäure erhalten werden, ebensowohl basische Salze sein, wie die durch Auflösen in Chlor- und Jodsäure erhaltenen. Das jodwasserstoffsaure Strychnin und das chlorwasserstoffsaure Brucin, welche durch Auflösen dieser Basen in einem Ueberschusse von Jodwasserstoffsäure erhalten oder durch doppelte Zersetzung bereitet werden, müssten nach Pelletier's Analysen anderthalbbasische Salze sein. Das chlorwasserstoffsaure Chinin und das chlorwasserstoffsaure Cinchonin, die durch Auflösen dieser Basen in einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure und darauf folgendes Krystallisiren erhalten werden, würden doppeltbasische Salze sein.

Diese Anomalien schienen mir merkwürdig genug, um mich zu vermögen, neue Untersuchungen über die Zusammensetzung der Pflanzenbasen anzustellen. Es schien mir, im Falle sich diese Anomalien bestätigten, nicht unmöglich, dass sie bei ei-

ner tieferen Untersuchung auf eine genaue Kenntniss der innern Zusammensetzung dieser interessanten Classe von Substanzen leiten könnten.

Ich werde diese Abhandlung in zwei Theile theilen.

In dem ersten Theile werde ich mich mit der Zusammensetzung der wichtigsten Pflanzenbasen beschäftigen.

In dem zweiten Theile werde ich das in den Salzen, welche diese Basen mit den Sauerstoffsäuren bilden, enthaltene Wasser bestimmen und untersuchen, ob die organischen Basen, nach Art der oxydirten Basen des Mineralreiches, sich mit den Sauerstoffsäuren verbinden und wasserfreie Salze bilden können, oder ob sie, nach Art des Ammoniaks, dazu der Anwesenheit des Wassers bedürfen und ob sie Salze bilden, die nach dem Trocknen immer 1 Atom zu ihrer Zusammensetzung erforderliches Wasser zurückhalten.

Erster Theil.

Analysen von Pflanzenbasen.

Chinin.

Das Chinin soll folgende Zusammensetzung haben:

24 At.	Wasserstoff	149,7	7,25
20 -	Kohlenstoff	1528,8	74,39
2 -	Stickstoff	177,0	8,62
2 -	Sauerstoff	200,0	9,74
		2055,5	100,00.

Aber Liebig's Analysen stimmen nicht ganz mit dieser Formel überein. Vielmehr fand dieser Chemiker:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	7,72	7,50	7,50
Kohlenstoff	75,32	75,44	75,78
Stickstoff	—	—	—

Liebig fand, indem er das Chinin mit Chlorwasserstoffgas sättigte, die Zahl 1900 als Atomgewicht dieses Körpers. Die Analyse des schwefelsauren Chinins gab ihm die Zahl 4300. Liebig betrachtet aber dieses Salz als ein zweifach-basisches, wodurch das Atomgewicht des Chinins auf 2150 reducirt wird.

Das Chinin, mit welchem ich arbeitete, war aus schwefelsaurem Chinin, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wurde, bereitet.

I. 0,965 an der Luft getrocknetes Chinin wurden bis zum Schmelzen erhitzt. Sie verloren 0,137 Wasser. Also 14,19 p. C.

II. 1,375 Chinin, acht Tage lang der trocknen Luft ausgesetzt, verloren nachher beim Trocknen 0,185 Wasser, folglich 13,46 p. C.

I. 0,308 gaben 0,208 Wasser und 0,825 Kohlensäure.

II. 0,2917 gaben 0,201 Wasser und 0,784 Kohlensäure.

0,320 gaben 22½ Cubikcentimeter Stickstoff bei 8° und einem Luftdrucke von 0,766.

Aus diesen Analysen ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Wasserstoff	7,50	7,65
Kohlenstoff	74,06	74,32
Stickstoff	8,55	—
Sauerstoff	9,89	—
	100,00.	

Um die Sättigungscapacität des Chinins zu bestimmen, befolgte ich zuerst das Verfahren Liebig's, welches darin besteht, dass eine bestimmte Menge Basis vermittelst Chlorwasserstoffsäure gesättigt und die Gewichtszunahme bestimmt wird. Auf diesem Wege konnte ich jedoch nicht zu constanten Zahlen gelangen. Das Chinin absorbirt eine sehr beträchtliche Menge Säure, und wenn man nachher die Substanz in einem Strome trockner Luft bei einer allmählig steigenden Temperatur erhält, so wird unausgesetzt Säure entzogen und man ist genöthigt die Temperatur sehr hoch zu steigern, wenn keine weitere Gewichtsabnahme stattfinden soll.

0,751 trocknes Chinin, vermittelst Chlorwasserstoffgas gesättigt, nachher einer allmählig bis 145° steigenden Temperatur ausgesetzt und eine ganze Stunde darin gelassen, hatten 0,145 Chlorwasserstoffgas zurückgehalten. Betrachtet man diese Verbindung als das neutrale Salz und zieht das Atomgewicht der Basis ab, so findet man die Zahl 2357.

Ich liess von Neuem Chlorwasserstoffgas darüber streichen und erhielt nachher die Temperatur bei 160°. Die zurückgehaltene Säure wog 0,141, was als Aequivalent der Basis die Zahl 2424 giebt. Einige Grade über dieser Temperatur wurde die Substanz braun. Bei Behandlung mit Wasser gab sie eine stark saure Auflösung, welche nach dem Abdampfen eine gummiartige Masse ohne allen Anschein von Krystallisation gab. Es war mir nicht sehr wahrscheinlich, dass diese Substanz das neutrale Salz sei.

Da ich die Hoffnung aufgab auf diesem Wege das wahre Aequivalent des Chinins zu erhalten, nahm ich meine Zuflucht zur Analyse des auf nassem Wege bereiteten krystallisirten chlorwasserstoffsauren Chinins. Dieses Salz erhält man leicht, wenn man Chinin in einem geringen Ueberschusse verdünnter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme auflöst. Beim Erkalten setzt die Flüssigkeit das Salz in langen seidenartigen Fasern ab.

1,107 krystallisirtes chlorwasserstoffsaures Chinin wurden bei einer Temperatur von 140° inmitten eines Stromes trockner Luft so lange gelassen, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Sie verloren auf diese Weise 0,078 Wasser, also 7,05 p.C.

Die Substanz schmolz, ohne sich zu färben.

I. 1,029 trocknes chlorwasserstoffsaures Chinin gaben 0,385 geschmolzenes Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich die Chlorwasserstoffsäure = 0,0977. Diess giebt als Atomgewicht die Zahl 4338.

II. 0,801 trocknes chlorwasserstoffsaures Chinin gaben 0,303 Chlorsilber, die 0,07686 Chlorwasserstoffsäure entsprechen. Hieraus folgt als Atomgewicht die Zahl 4287.

I. 0,393 trocknes chlorwasserstoffsaures Chinin gaben 0,253 Wasser und 0,946 Kohlensäure.

II. 0,399 gaben 0,255 Wasser und 0,963 Kohlensäure.

0,504 gaben 34 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 12° und einem Luftdrucke von 0,757 M.

Hieraus folgt:

	I.	II.
Wasserstoff	7,15	7,10
Kohlenstoff	66,56	66,73
Stickstoff	8,02	8,02
Sauerstoff	9,04	8,82
Chlor	9,23	9,33
	100,00	100,00.

Diese Zahlen leiten auf die Formel:

60 At.	Wasserstoff	312,5	6,84
40 -	Kohlenstoff	3057,6	66,96
4 -	Stickstoff	354,0	7,75
4 -	Sauerstoff	400,0	8,76
2 -	Chlor	442,6	9,69
1 -	trocknes chlorwasserstoffsaures Chinin	4566,7	100,00
3 -	Wasser	337,5	6,89
1 -	krystallisirtes chlorwasserstoffsaur. Chinin	4904,2.	

Die Zusammensetzung des Chinins würde alsdann folgende sein:

48 At.	Wasserstoff	299,5	7,30
40 -	Kohlenstoff	3057,6	74,37
4 -	Stickstoff	354,0	8,60
4 -	Sauerstoff	400,0	9,73
1 -	trocknes Chinin	4111,1	100,00
6 -	Wasser	675,0	14,10
1 -	Chininhydrat	4786,1.	

Diese theoretische Zusammensetzung stimmt mit der von mir durch directe Analyse gefundenen überein.

Löst man das Chinin in einem grossen Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure auf, so erhält man beim Abdampfen ein Salz, das zweimal mehr Chlorwasserstoffsäure als das vorige enthält. Löst man es aber wieder in Wasser auf, so krystallisirt der grösste Theil des Salzes als neutrales chlorwasserstoffsaures Chinin. Dasselbe findet mit Jodwasserstoffsäure statt. Das doppelt-jodwasserstoffsaure Chinin krystallisirt in Gestalt grosser, schöner gelber Platten und äussert eine stark saure Reaction. Dieses Salz eignet sich sehr gut, um das Aequivalent des Chinins zu bestimmen.

1,157 krystallisirtes doppelt-jodwasserstoffsaures Chinin verloren 0,085 Wasser, folglich 7,35 p.C.

I. 0,399 trocknes doppelt-jodwasserstoffsaures Chinin gaben 0,168 Wasser und 0,597 Kohlensäure.

II. 0,3985 gaben 0,167 Wasser und 0,603 Kohlensäure.

0,763 gaben 0,612 Jodsilber. Hieraus ergiebt sich als Aequivalent des Chinins die Zahl 4124.

	I.	II.
Wasserstoff	4,69	4,66
Kohlenstoff	41,36	41,82.

Die Formel giebt daher:

52 At.	Wasserstoff	324,5	4,45
40 -	Kohlenstoff	3057,7	41,92
4 -	Stickstoff	354,0	—
4 -	Sauerstoff	400,0	—
4 -	Jod	3156,6	—
		7292,8	
5 -	Wasser	562,5	7,16
1 At.	krystallisirtes doppelt-jodwasserstoffsaures Chinin	7855,3.	

Cinchonin.

Die für das Cinchonin angenommene theoretische Zusammensetzung ist nach Liebig's Analysen folgende:

22 At.	Wasserstoff	137,3	7,06
20 -	Kohlenstoff	1528,8	78,67
2 -	Stickstoff	177,0	9,11
1 -	Sauerstoff	100,0	5,16
		1943,1	100,00.

Liebig fand, indem er eine bestimmte Menge Cinchonin vermittelst Chlorwasserstoffgas sättigte, die Zahl 2005,1 als Atomgewicht dieser Basis.

Das von mir analysirte Cinchonin war vollkommen weiss und bestand aus regelmässig krystallisirten rhombischen Prismen, deren Grundflächen auf die Flächen des Prisma's aufgesetzt waren. Es verlor beim Trocknen kein Wasser. Diese Basis ist daher wasserfrei.

I. 0,336 gaben 0,234 Wasser und 0,947 Kohlensäure.

II. 0,3397 gaben 0,236 Wasser und 0,961 Kohlensäure.

I. 0,475 gaben 37,0 Cubikcentimeter Stickstoff bei einer Temperatur von 11° und einem Drucke von 0,756 M.

II. 0,522 gaben 43,1 Cubikcentimeter Stickstoff bei einer Temperatur von 13,5° und einem Drucke von 0,752 M.

III. 0,325 gaben 0,223 Wasser und 0,914 Kohlensäure.

Daraus ergiebt sich:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	7,73	7,71	7,62
Kohlenstoff	77,93	78,22	77,76
Stickstoff	9,28	9,68	—
Sauerstoff	5,06	4,39	—
	100,00	100,00.	

0,885 Cinchonin wurden mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und nachher in einem Strome trockner Luft einer allmählig zunehmenden Temperatur so lange ausgesetzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Die Temperatur wurde bis auf 165° gesteigert. Die Basis hatte 0,200 Chlorwasserstoffsäure zurückgehalten. Angenommen, dass diese Zusammensetzung das neutrale Salz sei, so findet man die Zahl 2013,8 für das Atomgewicht des Cinchonins, was ganz mit der von Liebig gefundenen Zahl übereinstimmt. Behandelt man aber die Substanz von Neuem mit Wasser, so erhält man eine braune, ausseror-

dentlich saure Auflösung, welche nicht krystallisiren wollte und nach dem Abdampfen zu einer gummiartigen Masse gerann.

Es war mir sehr unwahrscheinlich, dass diese Zusammensetzung neutrales chlorwasserstoffsaures Cinchonin wäre. Um das Aequivalent des Cinchonins zu bestimmen, nahm ich meine Zuflucht zu der Analyse eines auf nassem Wege bereiteten Salzes, wie ich es schon bei dem Chinin gethan hatte. Ich wählte dazu das jodwasserstoffsaure Cinchonin, welches weit weniger als das chlorwasserstoffsaure löslich ist und mit der grössten Leichtigkeit krystallisirt.

1,199 jodwasserstoffsaures Cinchonin wurden bei 140° getrocknet. Das Salz schmolz und verlor 0,052 Wasser, also 4,34 p. C.

1,147 trocknes jodwasserstoffsaures Cinchonin gaben 0,616 Jodsilber, woraus sich 0,3344 Jodwasserstoffsäure ergiebt.

Daher ist das Atomgewicht des Cinchonins 3866, d. h. beinahe das Doppelte von dem, was man durch directes Sättigen vermittelst Chlorwasserstoffgas erhält. Ich nehme demnach für das Cinchonin folgende Formel an:

48 At.	Wasserstoff	299,5	7,66
40 -	Kohlenstoff	3057,6	78,18
4 -	Stickstoff	354,0	9,05
2 -	Sauerstoff	200,0	5,11
		3911,1	100,00.

Das krystallisirte jodwasserstoffsaure Cinchonin würde daher zusammengesetzt sein aus

1 At.	Jodwasserstoffsäure	1590,8	
1 -	Cinchonin	3911,1	
1 -	trocknes jodwasserstoffs. Cinchonin	5502,0	
2 -	Wasser	225,0	3,94
		5727,0.	

Wir werden weiter unten sehen, dass diese Zusammensetzung des Cinchonins durch die Analyse des schwefelsauren Salzes bestätigt wird. Sie unterscheidet sich von der des Chinins nur durch 2 Atome Sauerstoff.

Strychnin.

Liebig fand, dass die Zusammensetzung des Strychnins folgende sei:

Wasserstoff	6,70
Kohlenstoff	77,43
Stickstoff	5,81
Sauerstoff	10,06
	100,00.

Hieraus leitet er folgende Formel ab:

32 At.	Wasserstoff	199,7	6,72
30 -	Kohlenstoff	2293,1	77,16
2 -	Stickstoff	177,0	5,95
3 -	Sauerstoff	300,0	10,17
		2969,8	100,00.

Durch Sättigen mit Chlorwasserstoffgas fand er die Zahl 3034 für das Atomgewicht, welche mit der vorher angegebenen theoretischen Zusammensetzung sehr gut übereinstimmt.

Das bei meinen Versuchen angewandte Strychnin war vollkommen weiss und hatte sehr rein und in Octaëdern mit rechtwinkliger Grundfläche krystallisirt.

Ich suchte zuerst die Sättigungscapacität durch die Verbindung der trocknen Basis mit Chlorwasserstoffgas zu bestimmen. Ich bemerkte aber, dass das Strychnin, eben so wie die beiden vorigen Basen, eine beträchtliche Menge Chlorwasserstoffgas ausser demjenigen absorbire, das es zu seiner Sättigung bedarf, und dass man die Substanz lange in einer hohen Temperatur lassen müsse, um ihr diesen Ueberschuss von Säure zu entziehen.

0,675 Strychnin wurden in einem Strome Chlorwasserstoffgas gesättigt, nachher einer allmählig steigenden Temperatur so lange ausgesetzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte. Die Erhitzung wurde bis auf 150° getrieben. Die Substanz hatte 0,072 Chlorwasserstoffsäure zurückgehalten. Diess giebt die Zahl 4267 für das Atomgewicht.

Das bei vorhergehendem Versuche erhaltene chlorwasserstoffsaure Strychnin wurde in einer kleinen Menge vermittelst Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Wassers aufgelöst. Darauf wurde bis zur Trockne abgedampft und bei 130° getrocknet.

0,685 dieses chlorwasserstoffsauren Salzes, in Wasser aufgelöst, gaben eine gegen das Reactionspapier vollkommen neutrale Auflösung und 0,257 Chlorsilber. Hieraus folgt für die Chlorwasserstoffsäure die Zahl 0,0652. Diess giebt das Atomgewicht 4326, was mit dem vorigen übereinstimmt.

I. 0,3465 Strychnin gaben 0,214 Wasser und 0,949 Kohlensäure.

II. 0,362 gaben 0,218 Wasser und 0,995 Kohlensäure. Bei dieser Analyse bediente ich mich des chlorsauren Kali's, um einer vollständigen Verbrennung gewiss zu sein.

III. 0,3435 gaben 0,213 Wasser und 0,940 Kohlensäure.

IV. 0,320 gaben 0,197 Wasser und 0,878 Kohlensäure.

I. 0,661 gaben 48,0 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 15° und einem Luftdrucke von 0,749 M.

II. 0,461 gaben 33,0 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 14° und einem Luftdrucke von 0,760 M.

III. 0,580 gaben 40,5 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 13° und einem Luftdrucke von 0,763 M.

IV. 0,501 gaben 36¼ Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 10° und einem Luftdrucke von 0,740 M.

Daraus ergiebt sich:

	I.	II.	III.	IV.
Wasserstoff	6,86	6,69	6,89	6,84
Kohlenstoff	75,73	76,00	75,67	75,87
Stickstoff	8,43	8,46	8,35	8,50
Sauerstoff	8,98	8,85	9,09	„
	100,00	100,00	100,00.	

Diese Zahlen stimmen vollkommen mit folgender theoretischen Zusammensetzung überein:

44 At.	Wasserstoff	274,6	6,48
42 -	Kohlenstoff	3210,5	75,73
4 -	Stickstoff	354,0	8,35
4 -	Sauerstoff	400,0	9,44
		4239,1	100,00.

Diess stimmt gleichfalls mit der weiter oben gefundenen Sättigungscapacität überein. Damit aber hinsichtlich dieser Formel keine Ungewissheit bleibe, so analysirte ich das chlorwasserstoffsaure und das jodwasserstoffsaure Strychnin, welche durch Auflösen des Strychnins in der Wärme in einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure, die beide verdünnt waren, bereitet wurden. Nach dem Erkalten setzten die Flüssigkeiten die Salze in prismatischen Nadeln ab. Diese Krystalle wurden mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen, nachher bei 130° getrocknet.

I. 0,983 trocknes chlorwasserstoffsaures Strychnin gaben 0,370 Chlorsilber. Also Chlorwasserstoffsäure 0,09386, was für das Aequivalent der Base die Zahl 4311,6 giebt.

II. 1,378 gaben 0,524 Chlorsilber, woraus sich die Zahl 4263 ableiten lässt.

I. 0,3635 gaben 0,212 Wasser und 0,904 Kohlensäure.

II. 0,369 gaben 0,212 Wasser und 0,913 Kohlensäure.

0,602 gaben 38,1 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 13,5° und einem Luftdrucke von 0,7495. M.

Hieraus folgt:

	I.	II.
Wasserstoff	6,45	6,38
Kohlenstoff	68,77	68,41
Stickstoff	7,39	—
Sauerstoff	8,11	—
Chlor	9,28	9,39
	100,00.	

Diese Zusammensetzung stimmt mit der nach der vorhergehenden Formel berechneten überein. Diese würde geben:

46 At.	Wasserstoff	287,0	6,12
42 -	Kohlenstoff	3210,5	68,39
4 -	Stickstoff	354,0	7,54
4 -	Sauerstoff	400,0	8,52
2 -	Chlor	442,6	9,43
		4694,1.	

1,095 jodwasserstoffsaures Strychnin gaben 0,552 Jodsilber. Daraus ergiebt sich die Zahl 4222 als Aequivalent des Strychnins.

I. 0,400 gaben 0,182 Wasser und 0,793 Kohlensäure.

II. 0,393 gaben 0,180 Wasser und 0,776 Kohlensäure.

III. 0,442, mit chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 0,880 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	5,05	5,09	—
Kohlenstoff	54,82	54,60	55,05.

Die theoretische Zusammensetzung ist folgende:

46 At.	Wasserstoff	287,0	4,92
42 -	Kohlenstoff	3210,5	55,06
4 -	Stickstoff	354,0	—
4 -	Sauerstoff	400,0	—
2 -	Jod	1578,3	—
		5829,8.	

Brucin.

Die für das Brucin angenommene Zusammensetzung ist folgende:

			Berechn.	Gef.
36 At.	Wasserstoff	224,6	6,50	6,66
32 -	Kohlenstoff	2446,1	70,96	70,88
2 -	Stickstoff	177,0	5,14	5,07
6 -	Sauerstoff	600,0	17,40	17,39
		3447,7	100,00	100,00.

Durch Sättigen mit Chlorwasserstoffgas fand Liebig die Zahl 3485,2 für das Atomgewicht des Brucins, welche die vorhergehende Zusammensetzung zu bestätigen scheint.

Ich analysirte zwei Arten von Brucin, die erstere A in verworrenen Krystallen, die, wie ich während meiner Versuche bemerkte, eine sehr geringe Menge Strychnin enthielte, und die zweite B in einzelnen ausgebildeten Krystallen, welche alle Charaktere einer vollkommen reinen Substanz zeigten.

I. 1,151 krystallisirtes Brucin A wurden in einem Strome trockner Luft einer allmählig zunehmenden Temperatur so lange ausgesetzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken war. Die Temperatur wurde bis zu 130° gesteigert. Die Substanz schmolz theilweise. Der Verlust betrug 0,179, also 15,55 p.C.

II. 0,977 Brucin B verloren unter denselben Umständen 0,150, folglich 15,36 p.C.

I. 0,325 trocknes Brucin A gaben 0,195 Wasser und 0,835 Kohlensäure.

II. 0,313 trocknes Brucin A gaben 0,194 Wasser und 0,802 Kohlensäure.

III. 0,309 Brucin B gaben 0,184 Wasser und 0,786 Kohlensäure.

IV. 0,324 Brucin B gaben 0,194 Wasser und 0,821 Kohlensäure.

I. 0,472 gaben 28 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 11,2° und einem Luftdrucke von 0,753 M.

II. 0,449 gaben 26,5 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 13° und einem Luftdrucke von 0,768 M.

Hieraus folgt:

	I.	II.	III.	IV.
Wasserstoff	6,67	6,88	6,62	6,65
Kohlenstoff	70,60	70,85	70,33	70,07
Stickstoff	7,05	7,09	—	—
Sauerstoff	15,68	15,18	—	—
	100,00	100,00.		

Diese Zahlen leiten auf folgende theoretische Zusammensetzung:

52 At.	Wasserstoff	324,5	6,50
46 -	Kohlenstoff	3516,2	70,39
4 -	Stickstoff	354,0	7,08
8 -	Sauerstoff	800,0	16,03
		4994,7	100,00
8 -	Wasser	900,0	15,27
1 At. krystallisirtes Brucin		5894,7.	

Um diese Zusammensetzung zu bestätigen, suchte ich das Aequivalent des Brucins durch Sättigen vermittelst Chlorwasserstoffgas und nachher durch die directe Analyse des chlorwasserstoffsauren und des jodwasserstoffsauren Brucins, welche beide auf nassem Wege bereitet waren.

0,952 Brucin, vermittelst Chlorwasserstoffgas gesättigt und nachher einer Temperatur von 130° ausgesetzt, absorbirten 0,086 Gas. Hieraus lässt sich die Zahl 5038 für das Aequivalent des Brucins ableiten.

Das gebildete chlorwasserstoffsaure Brucin wurde wiederum in Wasser aufgelöst und vermittelst salpetersauren Silberoxydes gefällt. Hierbei wurden 0,338 Chlorsilber erhalten, welche, 0,08574 Chlorwasserstoffsäure entsprechend, für das Aequivalent des Brucins die Zahl 5053 gaben. Dieser zweite Versuch beweist, dass das zum Sättigen gebrauchte Brucin wasserfrei war.

Ich bereitete das chlorwasserstoffsaure Brucin durch Auflösen des letzteren in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme. Nach dem Erkalten setzte sich das Salz in kleinen krystallinischen Häufchen ab.

I. 0,772 chlorwasserstoffsaures Brucin A bei 140° getrocknet, gaben 0,249 Chlorsilber. Diess giebt das Atomgewicht 5107.

II. 1,688 chlorwasserstoffsaures Brucin B gaben 0,552 Chlorsilber. Hieraus ergiebt sich die Zahl 5032.

I. 0,365 trocknes chlorwasserstoffsaures Brucin A gaben 0,226 Wasser und 0,855 Kohlensäure.

II. 0,3855 trocknes chlorwasserstoffsaures Brucin A gaben 0,234 Wasser und 0,903 Kohlensäure.

III. 0,371 chlorwasserstoffsaures Brucin B gaben 0,220 Wasser und 0,864 Kohlensäure.

0,532 gaben 29,3 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 13° und einem Drucke von 0,760 M.

Hieraus folgt:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	6,88	6,74	6,58
Kohlenstoff	64,77	64,78	64,39
Stickstoff	6,54	—	—

Diese Resultate stimmen mit den nach der vorhergehenden Formel berechneten Zahlen überein. Diese giebt:

54 At.	Wasserstoff	337,0	6,16
46 -	Kohlenstoff	3516,2	64,45
4 -	Stickstoff	354,0	6,49
8 -	Sauerstoff	800,0	—
2 -	Chlor	442,6	—
		5449,8.	

2,995 krystallisirtes jodwasserstoffsaures Brucin verloren 0,190 Wasser, folglich 6,36 p.C.

1,119 trocknes jodwasserstoffsaures Brucin gaben 0,490 Jodsilber. Daraus ergiebt sich als Aequivalent des Brucins die Zahl 5101.

0,395 gaben 0,193 Wasser und 0,762 Kohlensäure. Hieraus folgt:

Wasserstoff	5,42
Kohlenstoff	53,34.

Die Formel giebt:

54 At.	Wasserstoff	337,0	5,12
46 -	Kohlenstoff	3516,2	53,39
4 -	Stickstoff	354,0	—
8 -	Sauerstoff	800,0	—
2 -	Jod	1578,3	—
		6585,5	
4 -	Wasser	450,0	6,29.

Morphin.

Die für das Morphin angenommene Formel ist folgende:

36 At.	Wasserstoff	224,6	6,24
34 -	Kohlenstoff	2599,0	72,20
2 -	Stickstoff	177,0	4,92
6 -	Sauerstoff	600,0	16,64
		3600,6	100,00.

Durch Sättigen vermittelst Chlorwasserstoffgas fand Liebig für das Atomgewicht des Morphins die Zahl 3613, welche mit der vorhergehenden Formel sehr wohl übereinstimmt.

I. 0,746 sehr weisses Morphin wurden bei 130° getrocknet und verloren 0,049 Wasser, also 6,57 p.C.

II. 0,941 verloren 0,059 Wasser, folglich 6,20 p.C.

I. 0,332 trocknes Morphin gaben 0,205 Wasser und 0,875 Kohlensäure.

II. 0,341 gaben 0,210 Wasser und 0,893 Kohlensäure.

III. 0,309 gaben 0,191 Wasser und 0,812 Kohlensäure.

0,598 gaben 24¾ Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 8° und einem Luftdrucke von 0,740 M.

Hieraus folgt:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	6,86	6,84	6,86
Kohlenstoff	72,87	72,41	72,66
Stickstoff	5,01	5,01	—
Sauerstoff	15,26	15,74	—
	100,00	100,00.	

Diese Analysen führen auf die Formel:

40 At.	Wasserstoff	249,6	6,74
35 -	Kohlenstoff	2675,4	72,28
2 -	Stickstoff	177,0	4,80
6 -	Sauerstoff	600,0	16,18
1 -	wasserfreies Morphin	3702,0	100,00
1 -	Wasser	225,0	5,73
		3927,0.	

Mit dieser Formel stimmen übrigens auch die Analysen Liebig's überein. Dieser analysirte zwei Arten von Morphin, welche ihm folgende Resultate gaben:

	Morphin von Wittstock. I.	Morphin von Wittstock. II.	Morphin von Merck.
Wasserstoff	6,73	6,78	6,34
Kohlenstoff	72,34	72,38	—

Das Aequivalent des Morphins würde dann statt 3600 die Zahl 3702 sein. Wir werden sogleich sehen, dass diese Formel sehr gut mit der Analyse des chlorwasserstoffsauren Morphins übereinstimmt.

Das von mir analysirte chlorwasserstoffsaure Morphin bestand aus seidenartigen, sehr weissen Nadeln.

0,998 verloren bei 130° 0,142 Wasser, folglich 14,23 p.C.

Die Substanz, nachher einer Temperatur von 160° ausgesetzt, erlitt keinen grösseren Gewichtsverlust.

I. 0,856 trocknes chlorwasserstoffsaures Morphin gaben 0,372 Chlorsilber, entsprechend 0,0944 Chlorwasserstoffsäure. Diess giebt für das Atomgewicht 3671.

II. 0,952 trocknes chlorwasserstoffsaures Morphin gaben 0,411 Chlorsilber = 0,1043 Chlorwasserstoffsäure. Daraus folgt für das Atomgewicht 3699.

0,398 gaben 0,230 Wasser und 0,926 Kohlensäure.

Daraus folgt:

	I.	II.
Wasserstoff	6,43	—
Kohlenstoff	64,33	—
Stickstoff	—	—
Sauerstoff	—	—
Chlor	10,72	10,65.

Die Formel $H_{40}C_{35}N_2O_6$, H_2Cl_2 giebt:

42 At.	Wasserstoff	262,0	6,30
35 -	Kohlenstoff	2675,4	64,36
2 -	Stickstoff	177,0	4,26
6 -	Sauerstoff	600,0	14,44
2 -	Chlor	442,6	10,64
1 -	trocknes chlorwasserstoffs. Morphin	4157,0	100,00
6 -	Wasser	675,0	13,98
1 -	krystallis. chlorwasserstoffs. Morphin	4832,0.	

Ich suchte auch das Aequivalent des Morphins, indem ich diese Base in sehr trocknem Zustande mit Chlorwasserstoffgas sättigte.

0,882 trocknes Morphin absorbirten 0,111 Chlorwasserstoffgas, welches es bei 140° zurückhielt.

Es lässt sich daraus die Zahl 3616 für das Aequivalent ableiten, welche besser zu der von Liebig angenommenen Formel passt.

Das bei diesem Versuche erhaltene chlorwasserstoffsaure Morphin wurde wieder mit ein wenig Wasser behandelt und nach dem Abdampfen bei 130° getrocknet.

0,918 trocknes chlorwasserstoffsaures Morphin gaben 0,397 Chlorsilber (es wurden die grössten Vorsichtsmaassregeln angewendet, um auch nicht eine Spur davon zu verlieren). Daraus ergeben sich 0,1007 Chlorwasserstoffsäure, äquivalent 3693,7, was mit der von uns angenommenen Formel übereinkommt.

Sie ist durch Pelletier's und Liebig's Analysen bestimmt worden. Diese Analysen gaben:

	Pelletier.	Liebig.
Wasserstoff	5,45	5,50
Kohlenstoff	65,16	65,00
Stickstoff	4,31	2,51
Sauerstoff	25,08	26,99
	100,00	100,00.

Liebig fand durch Sättigen des Narcotins mit Chlorwasserstoffgas für das Aequivalent die Zahl 4799.

Die vorhergehenden Analysen weichen bedeutend von einander und von der theoretischen Zusammensetzung durch die Menge des Stickstoffes ab. Ich glaubte, dass neue Analysen erforderlich wären, um die Zusammensetzung des Narcotins zu bestimmen.

Das von mir analysirte Narcotin war sehr weiss und regelmässig krystallisirt.

Es gab bei 130° kein Wasser ab.

I. 0,337 gaben 0,181 Wasser und 0,791 Kohlensäure.

II. 0,334 gaben 0,180 Wasser und 0,790 Kohlensäure.

III. 0,297 gaben 0,152 Wasser und 0,698 Kohlensäure.

I. 0,510 gaben 15 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 12° und einem Luftdrucke von 0,743 M.

II. 0,658 gaben 19 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 11° und einem Luftdrucke von 0,760 M.

Hieraus folgt:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	5,96	5,97	5,73
Kohlenstoff	64,91	65,30	64,98
Stickstoff	3,46	3,52	—
Sauerstoff	25,67	25,21	—
	100,00	100,00.	

Das Narcotin kann eine grosse Menge Chlorwasserstoffgas absorbiren, wovon es bei 100° einen Theil abgiebt. Man muss auf diesen Umstand bei Bestimmung der Sättigungscapacität dieser organischen Base Acht haben.

I. 1,084 wurden mit trocknem Chlorwasserstoffgas behandelt und nachher im trocknen luftleeren Raume 24 Stunden über Aetzkali ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatten sie 0,148 Säure zurückgehalten. Dieselbe Substanz, in einem trock-

nen Luftstrome einer Temperatur von 100° ausgesetzt, gab eine bestimmte Menge Säure ab. Als kein Gewichtsverlust mehr stattfand, hatte die Substanz 0,096 Chlorwasserstoffgas zurückgehalten. Mit Wasser behandelt, gab sie eine vollkommen klare Auflösung, welche, wie alle Salze des Narcotins, eine stark saure Reaction zeigte.

Betrachtet man diese Substanz als das neutrale Salz, so erhält man die Zahl 5139 für das Aequivalent des Narcotins.

II. 1,076 mit derselben Substanz behandelt, hielten 0,0955 Chlorwasserstoffgas zurück. Bis 115° erhitzt, erlitt die Substanz keinen grössern Gewichtsverlust. Aus diesem zweiten Versuche lässt sich die Zahl 5127,6 ableiten.

III. 1,064 wurden nach dem Sättigen mit Chlorwasserstoffgas bis 130° erhitzt. Die Substanz schmolz und färbte sich, was eine beginnende Zersetzung anzeigte. Sie hatte 0,092 Chlorwasserstoffgas zurückgehalten, wodurch das Atomgewicht auf 5253 käme.

Wir wollen die zwei ersten Zahlen annehmen, welche übrigens ganz gut mit einer Analyse des in Alkohol krystallisirten chlorwasserstoffsauren Narcotins übereinstimmen, welche Robiquet vor einigen Jahren anstellte. Dieser Chemiker fand auf diese Weise, dass das Aequivalent des Narcotins durch die Zahl 5100,3 dargestellt wird.

Diese Untersuchungen leiten uns darauf, für das Narcotin folgende Zusammensetzung anzunehmen:

46 Atome	Wasserstoff	287,0	5,60
44 -	Kohlenstoff	3363,4	65,60
2 -	Stickstoff	177,0	3,45
13 -	Sauerstoff	1300,0	25,35
		5127,4	100,00.

Die vorstehenden Analysen zeigen uns, dass das Gesetz, das Liebig bei den organischen Basen zu bemerken geglaubt hatte, und das seitdem von den Chemikern allgemein angenommen wurde, nicht richtig ist. Diese Basen enthalten nicht immer 2 Atome Stickstoff, vielmehr enthalten mehrere unter ihnen 4 Atome desselben. Ihre Sättigungscapacität ist folglich nicht dieselbe als wenn der Stickstoff als Ammoniak darin vorhanden wäre. Wollte man in den Pflanzenbasen Ammoniak als fertig gebildet annehmen, was mir allen ihren Reactionen zu-

folge nicht sehr wahrscheinlich vorkommt, so dürfte bei den Basen mit 2 Atomen Stickstoff das Ammoniak nicht durch die Substanz gesättigt sein, mit der es verbunden ist, während bei den Basen mit 4 Atomen Stickstoff die Hälfte des Ammoniaks neutralisirt sein würde.

Es ist zu bemerken, dass die aus dem Opium gezogenen Pflanzenbasen alle 2 Atome Stickstoff, während die der Chinarinde und des Strychnos 4 Atome enthalten.

Das von Liebig angegebene eben so einfache als sinnreiche Verfahren, um die Sättigungscapacität der organischen Basen zu bestimmen, welches darin besteht, ein bekanntes Gewicht ganz trockner Basis mit Chlorwasserstoffgas zu sättigen und die Gewichtszunahme zu bestimmen, kann zu genauen Resultaten führen; es muss aber mit vieler Behutsamkeit angewendet werden, da die meisten von diesen Basen eine weit grössere Menge Chlorwasserstoffgas als die zu ihrer Sättigung nothwendig erforderliche absorbiren. Sie geben diesen Ueberschuss von verdichtetem Chlorwasserstoffgas im luftleeren Raume nicht ab, sondern blos bei einer ziemlich hohen Temperatur, am öftersten bei einer 100° übersteigenden. Einige, wie das Chinin und Cinchonin, zersetzen sich sogar, ehe sie auf neutrale chlorwasserstoffsaure Salze gebracht werden. In allen Fällen ist es angemessen, das erhaltene Atomgewicht durch die Analyse eines auf nassem Wege bereiteten neutralen Salzes zu bestätigen.

Zweiter Theil.

Ueber den Wassergehalt der aus den Pflanzenbasen mit den Sauerstoffsäuren gebildeten Salze.

Die bis jetzt über die Salze, welche die Pflanzenbasen mit den Sauerstoffsäuren bilden, angestellten Untersuchungen scheinen zu beweisen, dass diese Salze, oder zum wenigsten mehrere derselben, im wasserfreien Zustande erhalten werden können. So verlieren nach Baup das schwefelsaure Chinin und das schwefelsaure Cinchonin ihr ganzes Krystallwasser bei 120° und bleiben völlig wasserfrei. Eben so ist es mit dem schwefelsauren Strychnin und dem schwefelsauren Morphin, Liebig's Analysen zufolge. Dieser letztere Chemiker nimmt dagegen an, dass das schwefelsaure Chinin nach dem Trocknen noch 2 Atome Wasser zu-

rückhält. Sérullas's und Pelletier's Analysen mit chlorsauren und jodsauren Salzen scheinen zu beweisen, dass diese letzteren Salze ihr ganzes Wasser beim Trocknen verlieren.

Wenn man aber die Zahlen der Analysen dieser verschiedenen Chemiker betrachtet, so sieht man bald, dass sie ganz unzureichend sind, um die Frage zu entscheiden. So haben Sérullas, Baup und Pelletier nur die Menge der in den getrockneten Salzen enthaltenen Säure bestimmt, und diese Bestimmung, sogar wenn sie mit der grössten Genauigkeit vorgenommen wird, ist nicht scharf genug, um zu einem entscheidenden Urtheil über die Anwesenheit 1 Atomes Wasser hinzureichen.

Es waren folglich neue Untersuchungen erforderlich.

Alle von mir in dieser Absicht analysirten Salze waren gut krystallisirt. Die meisten hatte ich selbst aus sehr reinen Basen bereitet. Diese Salze wurden in einem Strome trockner Luft und bei einer Temperatur getrocknet, die derjenigen, durch welche ihre Zersetzung bewirkt wurde, nahe kam. Ich bemerkte, dass sie ihr Krystallwasser unter 120° leicht abgeben und dass die meisten derselben nachher bis auf 160° oder 180° erhitzt werden konnten, ohne sich zu zersetzen. Viele dieser Salze schmelzen, wenn sie sich diesen Temperaturen nähern, ohne sich zu verändern.

Schwefelsaures Chinin.

1,358 krystallisirtes schwefelsaures Chinin wurden in einem Strome trockner Luft bei einer allmählig zunehmenden Temperatur so lange getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr eintrat. Das Trocknen war bei 120° vollständig bewirkt; es wurde aber die Temperatur bis auf 140° gesteigert.

Der Verlust betrug 0,189 Wasser.

I. 0,388 trocknes schwefelsaures Chinin gaben 0,242 Wasser und 0,910 Kohlensäure.

II. 0,400 gaben 0,937 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

	I.	II.
Wasserstoff	6,93	—
Kohlenstoff	64,85	64,76.

Diese Zahlen leiten auf die Formel:

$$H_{48}C_{40}N_4O_4 . SO_3 + H_2O,$$

welche giebt:

					Wasserfreies schwefelsaures Chinin.
50	Atome	Wasserstoff	312,0	6,61	6,50
40	-	Kohlenstoff	3057,6	64,72	66,29
4	-	Stickstoff	354,0	—	—
5	-	Sauerstoff	500,0	—	—
1	-	Schwefelsäure	501,2	—	—
			4724,8		
7	Atome	Wasser	787,5	14,26	
			5512,3.		

Liebig fand in dem bei 120° getrockneten schwefelsauren Chinin:

Kohlenstoff 64,98 65,08.

Diess stimmt genau mit der vorhergehenden Formel überein.

Schwefelsaures Cinchonin.

1,645 verloren 0,082 Wasser. Also 4,98 Procent.

I. 0,391 gaben 0,260 Wasser und 0,953 Kohlensäure.
II. 0,394 gaben 0,258 Wasser und 0,963 Kohlensäure.
III. 0,525 gaben 0,328 Wasser.

Hieraus folgt:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	7,39	7,27	6,94
Kohlenstoff	67,39	67,58	—

Die Formel $H_{48} C_{40} N_4 O_2 . SO_3 + H_2 O$ giebt:

					Wasserfreies schwefelsaures Cinchonin.
50	Atome	Wasserstoff	312,0	6,89	6,87
40	-	Kohlenstoff	3057,6	67,57	69,30
4	-	Stickstoff	354,0	—	—
3	-	Sauerstoff	300,0	—	—
1	-	Schwefelsäure	501,2	—	—
1 Atom trocknes schwefelsaures Cinchonin			4524,8		
2 Atome Wasser			225,0	4,74	
1 Atom krystallisirtes schwefelsaures Cinchonin			4749,8.		

Schwefelsaures Strychnin.

1,460 verloren bei 135° 0,191 Wasser. Also 13,08 Procent.

I. 0,397 gaben 0,218 Wasser und 0,954 Kohlensäure.

II. 0,3792 trocknes schwefelsaures Strychnin gaben bei 108° 0,208 Wasser und 0,909 Kohlensäure.

III. 0,394, bei 210° getrocknet, gaben 0,216 Wasser und 0,941 Kohlensäure.

Daraus folgt:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	6,10	6,09	6,10
Kohlenstoff	66,45	66,28	66,04.

Die Formel $H_{44}C_{42}N_4O_4 . SO_3 + H_2O$ giebt:

			Wasserfreies schwefelsaures Strychnin.
46 Atome Wasserstoff	287,0	5,91	5,80
42 - Kohlenstoff	3210,5	66,16	67,73
4 - Stickstoff	354,0	—	—
5 - Sauerstoff	500,0	—	—
1 - Schwefelsäure	501,2	—	—
1 Atom trocknes schwefelsaures Strychnin	4852,7		
7 Atome Wasser	787,5	13,94	
1 Atom krystallisirtes schwefelsaures Strychnin	5640,2.		

Schwefelsaures Brucin.

1,705 verloren bei einer Temperatur von 130° 0,210 Wasser. Also 12,0 Procent.

1,495 trocknes schwefelsaures Brucin gaben 0,382 schwefelsauren Baryt.

I. 0,459 gaben 0,270 Wasser und 1,042 Kohlensäure.

II. 0,400 gaben 0,229 Wasser und 0,901 Kohlensäure.

III. 0,390 gaben 0,221 Wasser und 0,881 Kohlensäure.

0,588 gaben 31,5 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 12,5° und einem Luftdrucke von 0,760 M.

Hieraus folgt:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	6,53	6,36	6,29
Kohlenstoff	62,77	62,29	62,47
Stickstoff	6,38	—	—
Sauerstoff	15,54	—	—
Schwefelsäure	8,78	—	—
	100,00.		

Diese Zahlen leiten auf die Formel:

$$H_{52}C_{46}N_4O_8.\ SO_3 + H_2O.$$

Nach dieser hat man:

				Wasserfreies schwefelsaures Brucin.
54 Atome	Wasserstoff	337,0	6,02	5,91
46 -	Kohlenstoff	3516,2	62,71	63,99
4 -	Stickstoff	354,0	6,32	—
9 -	Sauerstoff	900,0	16,04	—
1 -	Schwefelsäure	500,0	8,91	—
1 Atom trocknes schwefelsaures Brucin		5607,2	100,00.	
7 Atome Wasser		787,5	11,99	
1 Atom krystallisirtes schwefelsaures Brucin		6394,7.		

Schwefelsaures Morphin.

1,346 verloren bei 130° 0,156 Wasser. Folglich 11,59 Procent.

I. 0,388 trocknes schwefelsaures Morphin gaben 0,228 Wasser und 0,873 Kohlensäure.

II. 0,397 trocknes schwefelsaures Morphin gaben 0,235 Wasser und 0,388 Kohlensäure.

III. 0,3925 bei 180° getrocknetes schwefelsaures Morphin gaben 0,224 Wasser und 0,883 Kohlensäure.

Diess giebt:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	6,53	6,57	6,34
Kohlenstoff	62,21	61,85	62,20.

Die Formel $H_{40}C_{35}N_2O_6.\ SO_3 + H_2O$ giebt:

				Wasserfreies schwefelsaures Morphin.
42 Atome	Wasserstoff	262,0	6,07	5,93
45 -	Kohlenstoff	2675,4	61,99	63,65
2 -	Stickstoff	177,0	—	—
7 -	Sauerstoff	700,0	—	—
1 -	Schwefelsäure	501,2	—	—
1 Atom trocknes schwefelsaures Morphin		4315,6		
5 Atome Wasser		562,5	11,53	
1 Atom krystallisirtes schwefelsaures Morphin		4878,1.		

Jodsaures Cinchonin.

Das jodsaure Cinchonin krystallisirt in langen seidenartigen Fasern und verbrennt bei 120° mit einer lebhaften Flamme. Das analysirte Salz wurde bei 105° in einem Strom trockner Luft getrocknet.

I. 0,399 gaben 0,185 Wasser und 0,713 Kohlensäure.

II. 0,382 gaben 0,180 Wasser und 0,690 Kohlensäure.

Daraus folgt:

	I.	II.
Wasserstoff	5,15	5,24
Kohlenstoff	49,41	49,94.

Die Formel $H_{48} C_{40} N_4 O_2 . J_2 O_5 + H_2 O$ giebt:

50 Atome	Wasserstoff	312,0	5,11	5,0
40 -	Kohlenstoff	3057,6	50,10	51,16
4 -	Stickstoff	354,0	—	—
3 -	Sauerstoff	300,0	—	—
1 -	Jodsäure	2078,3	—	—
1 Atom trocknes jodsaures Cinchonin		6101,9.		

Salpetersaures Cinchonin.

1,467 verloren bei 135° 0,073 Wasser. Also 4,97 Procent.

0,347 gaben 0,210 Wasser und 0,809 Kohlensäure.

0,333 gaben 32,5 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 10° und einem Drucke von 0,733 M.

Hieraus folgt:

Wasserstoff	6,72
Kohlenstoff	64,49
Stickstoff	11,35
Sauerstoff	17,44
	100,00.

Nach der Formel $H_{48} C_{40} N_4 O_2 . N_2 O_5 + H_2 O$ hat man:

				Wasserfreies salpetersaures Cinchonin.
50 Atome	Wasserstoff	312,0	6,63	6,53
40 -	Kohlenstoff	3057,6	65,05	66,64
6 -	Stickstoff	531,0	11,23	—
8 -	Sauerstoff	800,0	17,09	—
1 Atom trocknes salpetersaures Cinchonin		4700,6	100,00	
2 Atome Wasser		225,0	4,57	
1 Atom krystallisirtes salpetersaures Cinchonin		4925,6.		

Salpetersaures Strychnin.

Dieses salpetersaure Salz wurde durch Auflösen von Strychnin in einem Ueberschusse von Salpetersäure erhalten. Die warme Auflösung gab nach dem Erkalten krystallisirtes salpetersaures Strychnin in langen seidenartigen Nadeln von hellgelber Farbe.

I. 0,322 dieses Salzes, bei 130° getrocknet, gaben 0,174 Wasser und 0,751 Kohlensäure.

II. 0,361 gaben 0,188 Wasser und 0,833 Kohlensäure.

III. 0,294 gaben 0,155 Wasser und 0,681 Kohlensäure.

0,3085 gaben 25¾ Cubikcentimeter Stickstoff bei einer Temperatur von 5° und einem Luftdrucke von 0,766 M.

Daraus folgt:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	6,00	5,79	5,86
Kohlenstoff	64,49	63,80	64,05
Stickstoff	10,35	10,35	—
Sauerstoff	19,16	20,06	—
	100,00	100,00.	

Nach der Formel $H_{44}C_{42}N_4O_4 . N_2O_5 + H_2O$ müsste man haben:

				Wasserfreies salpetersaures Strychnin.
46 Atome	Wasserstoff	287,0	5,71	5,60
42 -	Kohlenstoff	3210,5	63,85	65,31
6 -	Stickstoff	531,0	10,56	—
10 -	Sauerstoff	1000,0	19,88	—
1 Atom trocknes salpetersaures Strychnin		5028,5	100,00.	

Phosphorsaures Strychnin.

Dieses Salz wurde durch Auflösen von Strychnin in sehr verdünnter Phosphorsäure in der Wärme bereitet. Nach dem Erkalten setzte die Flüssigkeit das phosphorsaure Strychnin in kleinen glänzenden Blättchen ab. Das Salz wurde bei 140° getrocknet.

0,385 gaben 0,203 Wasser und 0,845 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

Wasserstoff	5,86
Kohlenstoff	60,69.

Die Formel $H_{44} C_{42} N_4 O_4 . \; P_2 O_5 + H_2 O$ giebt:

					Wasserfreies phosphorsaures Strychnin.
46	Atome	Wasserstoff	287,0	5,48	5,36
42	-	Kohlenstoff	3210,5	61,22	62,56
4	-	Stickstoff	354,0	—	—
5	-	Sauerstoff	500,0	—	—
1	-	Phosphorsäure	892,3	—	—
1 Atom trocknes phosphorsaures Strychnin			5243,8.		

Salpetersaures Brucin.

I. 0,925 an der Luft getrocknetes salpetersaures Brucin verloren 0,065 Wasser bei 130°. Folglich 7,02 Procent.

II. 0,805 an der Luft getrocknetes salpetersaures Brucin verloren 0,060 Wasser. Also 7,45 Procent.

I. 0,400 trocknes salpetersaures Brucin gaben 0,222 Wasser und 0,876 Kohlensäure.

II. 0,3735 trocknes salpetersaures Brucin gaben 0,210 Wasser und 0,815 Kohlensäure.

0,3645 gaben 26 ¾ Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 7° und einem Luftdrucke von 0,754 M.

Hieraus folgt:

	I.	II.
Wasserstoff	6,16	6,24
Kohlenstoff	60,55	60,33
Stickstoff	8,92	8,92
Sauerstoff	24,37	24,51
	100,00	100,00.

Die Formel $H_{52} C_{46} N_4 O_8 . \; N_2 O_5 + H_2 O$ giebt:

					Wasserfreies salpetersaures Brucin.
54	Atome	Wasserstoff	337,0	5,83	5,37
46	-	Kohlenstoff	3516,2	60,79	61,98
6	-	Stickstoff	531,0	9,18	—
14	-	Sauerstoff	1400,0	24,20	—
1 Atom trocknes salpetersaures Brucin			5784,2	100,00	
4 Atome Wasser			450,0	7,03	
1 Atom krystallisirtes salpetersaures Brucin			6234,2.		

Oxalsaures Chinin.

Dieses Salz wurde durch Fällen einer Auflösung von essigsaurem Chinin vermittelst oxalsauren Ammoniaks in der Kälte bereitet. Der Niederschlag wurde mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen, nachher in kochendem Alkohol wieder aufgelöst, der nach dem Erkalten das Salz in kleinen, ausserordentlich feinen Nadeln absetzte. Dieses Salz wurde bei 125° getrocknet.

0,342 getrocknetes oxalsaures Chinin gaben 0,217 Wasser und 0,845 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

Wasserstoff	7,05
Kohlenstoff	68,32.

Die Formel $H_{48}C_{42}N_4O_4 . C_2O_3 + H_2O$ giebt:

				Wasserfr. oxals. Chinin.
50 Atome	Wasserstoff	312,0	6,67	6,55
42 -	Kohlenstoff	3210,5	68,65	70,34
4 -	Stickstoff	354,0	—	—
8 -	Sauerstoff	800,0	—	—
		4676,5.		

Essigsaures Chinin.

Dieses Salz krystallisirte in langen seidenartigen Nadeln. Bis zum Schmelzen in einem Trockenofen erhitzt, schmolz es zu einem beinahe farblosen Glas, verbreitete aber einen sehr deutlichen Geruch nach Essigsäure.

0,355 des geschmolzenen Salzes gaben 0,236 Wasser und 0,909 Kohlensäure.

Diess giebt:

Wasserstoff	7,38
Kohlenstoff	70,80.

Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung eines wasserfreien essigsauren Salzes sehr wohl überein. Da aber das Salz augenscheinlich Essigsäure während des Trocknens verloren hatte, so suchte ich es bei einer niedrigeren Temperatur zu trocknen und erhitzte es blos im Wasserbade in einem Strome trockner Luft. Aber selbst bei dieser Temperatur entwickelte sich Essigsäure; denn blaues Lackmuspapier, der über das Salz gestrichenen Luft ausgesetzt, wurde nach wenigen

Augenblicken roth. Das essigsaure Chinin kann folglich nicht als eine Ausnahme von dem Gesetze der Zusammensetzung, die wir bei den andern Salzen bemerken, betrachet werden.

Die vorhergehenden Analysen zeigen sehr deutlich, dass alle durch die organischen Basen mit den Sauerstoffsäuren gebildeten Salze 1 Atom Wasser enthalten, das zu ihrer Zusammensetzung durchaus erforderlich ist und das man ihnen nicht entziehen kann, ohne sie zu zersetzen. Diese Basen zeigen daher eine vollkommene Analogie mit dem Ammoniak in der Art, wie sie sich zu den Säuren verhalten. Sie verbinden sich direct mit den Wasserstoffsäuren, ohne sich zu zersetzen, indem sie chlorwasserstoffsaure Salze und nicht wie die oxydirten Mineralbasen Chlorüre bilden. Mit den in Wasser aufgelösten Sauerstoffsäuren verbinden sich die Pflanzenbasen, indem sie 1 Atom Wasser fixiren, das mit ihnen in innige Verbindung tritt. Die Anhänger der Theorie des Ammoniums müssen für die Pflanzenbasen eine analoge Theorie annehmen. Es würde sehr interessant sein, unter diesem Gesichtspuncte die Wirkung zu untersuchen, welche die wasserfreien Sauerstoffsäuren auf die trocknen Basen ausüben. Hier aber stösst man auf grössere Schwierigkeiten als bei dem Ammoniak. Diese Schwierigkeiten bestehen vornehmlich in der geringen Stabilität dieser Basen und in ihrer sehr verwickelten Zusammensetzung. Indessen habe ich einige Versuche begonnen, um zu erkennen, was beim Sättigen der trocknen Basen vermittelst schwefliger Säure vorgeht.

Es ist noch zu bemerken, dass die so interessanten stickstoffhaltigen basischen Substanzen, die Liebig in letzterer Zeit gefunden hat, 1 Atom Wasser in mehreren von den Salzen enthalten, die sie mit den Sauerstoffsäuren bilden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass ihre anderen Sauerstoffsalze eine analoge Zusammensetzung zeigen.

Der Harnstoff endlich, welcher, seinen Eigenschaften nach, als eine organische Basis betrachtet werden kann, macht von dieser allgemeinen Art der Zusammensetzung keine Ausnahme, wie ich es bei der Analyse des oxalsauren und salpetersauren Harnstoffes erkannte, welche bis jetzt als wasserfrei betrachtet wurden.

Oxalsaurer Harnstoff.

Dieses Salz wurde bei 110° getrocknet, ehe ich es analysirte, und gab kein Wasser ab.

0,700 gaben 0,302 Wasser und 0,585 Kohlensäure.

Hieraus lässt sich ableiten:

Wasserstoff	4,79
Kohlenstoff	23,11.

Die Formel $(N_4 C_2 H_8 O_2) C_2 O_3 + H_2 O$ giebt:

					Wasserfr. oxals. Harnstoff.
10	Atome	Wasserstoff	62,4	4,72	4,13
4	-	Kohlenstoff	305,7	23,12	25,26
4	-	Stickstoff	354,0	26,77	—
6	-	Sauerstoff	600,0	45,39	—
			1322,1	100,00.	

Salpetersaurer Harnstoff.

Dieses Salz gab bei 110° kein Wasser ab.

I. 0,9985 gaben 0,368 Wasser und 0,363 Kohlensäure.

I. 0,200 gaben 56 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 9½° und einem Luftdrucke von 0,762 M.

II. 0,2913 gaben 82 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 8,5° und einem Luftdrucke von 0,745 M.

Hieraus folgt:

	I.	II.
Wasserstoff	4,09	—
Kohlenstoff	10,04	—
Stickstoff	34,03	34,29.

Die Formel $(H_8 C_2 N_4 O_2) N_2 O_5 + H_2 O$ giebt:

					Wasserfr. salpeters. Harnstoff.
10	Atome	Wasserstoff	62,4	4,03	3,48
2	-	Kohlenstoff	152,9	9,90	10,67
6	-	Stickstoff	531,0	34,34	37,03
8	-	Sauerstoff	800,0	51,73	—
			1546,3	100,00.	

Alle Substanzen, welche die Rolle von Basen spielen, theilen sich demnach in zwei ganz verschiedene Gruppen.

Zur ersten Gruppe gehören die basischen Substanzen, welche sich mit den Wasserstoffsäuren nicht verbinden können, ohne sich zu zersetzen, die z. B. mit der Chlorwasserstoffsäure

Wasser und ein Chlorür bilden und deren mit den Sauerstoffsäuren sich bildende Salze leicht durch Trocknen wasserfrei erhalten werden können. Diess sind alle mineralische Basen.

Die zweite Gruppe begreift die Basen, die, ohne sich zu zersetzen, sich direct mit den Wasserstoffsäuren verbinden, die chlorwasserstoffsaure Salze und nicht Chlorüre bilden und die mit den Sauerstoffsäuren nur bei Anwesenheit von Wasser Salze geben. Diese Salze halten alle 1 Atom Wasser zurück, das man ihnen nicht entziehen kann, ohne sie zu zersetzen. Diese zweite Gruppe begreift alle jetzt bekannte basische Substanzen der organischen Natur.

Ich habe in folgender Tabelle die Zusammensetzung der wichtigsten Basen dieser Gruppe zusammengestellt.

	Wasserfreie Basen.					
	Formeln.	Aequivalent.	H.	C.	N.	O.
Ammoniak	$H_6\ N_2$	214,5	17,46	—	82,54	—
Morphin	$H_{40}C_{35}N_2O_6$	3702,0	6,74	72,28	4,80	16,18
Codeïn	$H_{40}C_{35}N_2O_5$	2601,9	6,93	74,27	4,92	13,88
Narcotin	$H_{46}C_{44}N_2O_{13}$	5127,4	5,60	65,60	3,45	25,35
Harnstoff	$H_8\ C_2\ N_4O_2$	756,9	6,59	20,21	46,78	26,42
Chinin	$H_{48}C_{40}N_4O_4$	4111,1	7,30	74,37	8,60	9,75
Cinchonin	$H_{46}C_{40}N_4O_2$	3898,6	7,37	78,42	9,09	15,12
Strychnin	$H_{44}C_{42}N_4O_4$	4239,1	6,48	75,73	8,35	9,44
Brucin	$H_{52}C_{46}N_4O_8$	4994,7	6,50	70,39	7,08	16,03
Melamin	$H_{12}C_{12}N_{12}$	1595,7	4,69	28,74	66,56	—
Ammelin	$H_{10}C_{12}N_{10}O_2$	1606,2	3,88	28,55	55,11	12,45

Ich will hier schliesslich die Analysen einiger von mir untersuchten Substanzen aufführen, da ich glaube,dass sie unter den organischen Basen eine Stelle einnehmnn können. Ich habe aber erkannt, dass sie nicht fähig waren, Verbindungen mit den Säuren zu bilden. Nachdem diese Substanzen in mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Alkohol aufgelöst und die Auflösungen im luftleeren Raume abgedampft worden waren,

gaben sie Rückstände, welche keine Spur mehr von der zugesetzten Säure enthielten.

Meconin.

Das von mir analysirte Meconin war blendend weiss und in sehr fein gruppirten Prismen krystallisirt. Ich fand keinen Stickstoff darin.

I. 0,300 gaben 0,146 Wasser und 0,675 Kohlensäure.

II. 0,302 gaben 0,145 Wasser und 0,678 Kohlensäure.

III. 0,3015 gaben 0,144 Wasser und 0,680 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	5,40	5,33	5,30
Kohlenstoff	62,22	62,07	62,36
Sauerstoff	32,38	32,60	32,34
	100,00	100,00	100,00

Diese Zahlen stimmen mit den von Couërbe zuletzt bekannt gemachten so wie mit folgenden Atomzahlen überein:

10 Atome	Wasserstoff	62,5	5,10
10 -	Kohlenstoff	764,4	62,30
4 -	Sauerstoff	400,0	32,60
		1226,9	100,00.

Nach Couërbe kommt das Meconin bei einer Temperatur von 155° zum Sieden. Ich hoffte demnach seine Analyse controliren zu können, indem ich nach Gay-Lussac's Verfahren, das nur eine kleine Menge Substanz erfordert, die Dichtigkeit des Dampfes aufsuchte. Aber die Temperatur des Oeles, womit das Gefäss angefüllt war, wurde bis auf 270° getrieben, ohne dass das Meconin in Dämpfe überging. Ich konnte dieselbe nicht weiter treiben, da bereits das Quecksilber zu sieden anfing.

Piperin.

Das Piperin krystallisirt in rhombischen Prismen, deren Winkel 85° 40′ und 94° 20′ betragen. Keiner der von mir untersuchten Krystalle war scharf begrenzt.

I. 0,390 gaben 0,236 Wasser und 1,016 Kohlensäure.

II. 0,2825 gaben 0,174 Wasser und 0,739 Kohlensäure.

0,665 gaben 27,5 Cubikcentimeter Stickstoffgas bei einer Temperatur von 11° und einem Luftdrucke von 0,760 M.

Hieraus folgt:

	I.	II.
Wasserstoff	6,72	6,84
Kohlenstoff	72,03	72,33
Stickstoff	4,94	4,94
Sauerstoff	16,31	15,89
	100,00	100,00.

Diess stimmt mit folgenden Atomzahlen überein:

38 Atome	Wasserstoff	237,1	6,46
34 -	Kohlenstoff	2599,0	71,94
2 -	Stickstoff	174,0	4,90
6 -	Sauerstoff	600,0	16,70
		3613,1	100,00.

Cantharidin.

Das Cantharidin krystallisirt sehr gut in kleinen rhombischen Tafeln und enthält keinen Stickstoff.

I. 0,326 gaben 0,183 Wasser und 0,722 Kohlensäure.
II. 0,350 gaben 0,196 Wasser und 0,783 Kohlensäure.
III. 0,354 gaben 0,197 Wasser und 0,788 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	6,23	6,22	6,19
Kohlenstoff	61,24	61,85	61,55
Sauerstoff	32,53	31,93	32,26
	100,00	100,00	100,00.

Diess leitet auf folgende Zahlen:

12 Atome	Wasserstoff	74,9	6,04
10 -	Kohlenstoff	764,4	61,68
4 -	Sauerstoff	400,0	32,28
		1239,3	100,00.

Picrotoxin.

I. 0,400 gaben 0,210 Wasser und 0,871 Kohlensäure.

II. 0,347, mit chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 0,178 Wasser und 0,759 Kohlensäure.

Das Picrotoxin enthält keinen Stickstoff.

Hieraus folgt:

	I.	II.
Wasserstoff	5,83	5,70
Kohlenstoff	60,21	60,47
Sauerstoff	33,96	33,83
	100,00	100,00.

Diese Zahlen weichen ein wenig von denen ab, die Pelletier und Couërbe fanden. Diese sind nämlich:

Wasserstoff	6,00
Kohlenstoff	60,91
Sauerstoff	33,09
	100,00.

LXIII.

Ueber den Leimzucker und das Leucin.

Von

G. J. MULDER.

(Bulletin de Neêrlande, No. 19. 1838.)

Braconnot hat zwei interessante Substanzen entdeckt, die bei der Zersetzung des Leims oder des Fleisches durch Schwefelsäure erzeugt werden. Er nannte sie *Leimzucker* und *Leucin.*

Ich schied diese beiden Körper auf verschiedene Weise ab. 1) Durch Kochen von Leim mit Aetzkali erhält man sie alle beide; 2) eben so durch Kochen des Fleisches mit demselben Alkali; 3) durch Behandeln des Eiweisses mit Kali erhält man nur Leucin; 4) eben so, wenn man nach Braconnot's Verfahren Leim oder Fleisch behandelt; 5) wenn man Käsestoff faulen lässt, erzeugt sich gleichfalls Leucin.

Wenn man Leim mit Aetzkali kocht, so entwickelt sich viel Ammoniak. Sättigt man das Alkali mit Schwefelsäure, dampft ab und scheidet das schwefelsaure Kali ab, so kann man vermittelst Alkohols Leucin und Leimzucker aus dem Rückstande ausziehen. Da das Leucin in Alkohol löslicher als der Zucker ist, so kann man sie sehr leicht von einander abscheiden. Der Leimzucker erzeugt sich in grösserer Menge als das Leucin.

Nach Behandlung von Leim mit Schwefelsäure und Sättigung der Säure mit Kreide zog ich den Rückstand mit Alkohol aus und verschaffte mir eine grosse Menge Leucin, nebst sehr wenig Leimzucker, während nach Braconnot das Extract, wenn man es einige Monate ruhig stehen lässt, Leimzucker im Ueberschusse, nebst ein wenig Leucin giebt.

Das Eiweiss, durch Kali zersetzt, giebt sehr reines Leucin und auch in hinreichender Menge.

Ich übergehe für jetzt die Details der Zersetzungen, welche bei der Bildung des Leimzuckers und des Leucins stattfinden, um später wieder darauf zurückzukommen.

Leimzucker.

Man kann diesen Körper in Gestalt von Prismen von einer bedeutenden Grösse erhalten, wenn man eine Auflösung in Alkohol einer freiwilligen Verdunstung überlässt, oder in Rhomboëdern, wenn der Alkohol verdünnt war. Sie sind farblos, geruchlos und haben einen sehr süssen Geschmack. Dieser Zukker ist in 4,4 Wasser und 930 Alkohol, der bei 17,5° ein specifisches Gewicht von 0,828 hat, löslich. Verdünnter Alkohol löst ihn leichter auf. Aether löst ihn nicht auf. Kochender Alkohol, mit Leimzucker gesättigt, wird beim Erkalten trübe. Er verändert sich nicht an der Luft.

Bei 110° verliert der Leimzucker kein Wasser. 0,200, mit Bleioxyd gemengt, verloren bei 110° 0,025 Wasser. Bei 178° fängt er zu schmelzen an und zersetzt sich, indem er die Producte thierischer Substanzen und eine voluminöse ohne Rückstand verbrennliche Kohle giebt. Die Schwefelsäure löst ihn bei der gewöhnlichen Temperatur auf, ohne sich zu färben. Er wird beim Erhitzen schwarz. Die Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure lösen ihn in der Kälte ohne eine merkliche Wirkung auf. Durch Aetzkali und Ammoniak geschieht es mit Leichtigkeit.

Eine wässerige Auflösung reagirt weder sauer noch alkalisch. Sie wird weder durch schwefelsaures Kupferoxyd, noch basisch essigsaures Bleioxyd, noch durch salpetersaures Silberoxyd, durch salpetersaures Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd, noch durch Galläpfeltinctur getrübt. Verdünntes Eisenchlorid wird davon rothbraun gefärbt.

Leimzucker, bei 100° getrocknet und in einen Strom Chlorwasserstoffgas oder Ammoniakgas gebracht, absorbirte nichts davon.

Die Analyse dieses Körpers bietet einige Schwierigkeiten dar und kann nur in einer sehr langen Röhre bewirkt werden, um die flüchtigen Producte zu zersetzen. Die letzten Theile der Kohle lassen sich nur schwer verbrennen.

I. 0,263 gaben 0,326 Kohlensäure und 0,154 Wasser.

II. 0,315 gaben 0,388 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

III. 0,216 gaben 0,267 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

0,441 gaben Stickstoff bei 759 M. und 17° vor dem Versuche 106 Cubikcentimeter,

Stickstoff bei 760 M. und 14° nach dem Versuche 176 Cubikcentimeter.

Diess giebt 19,45 Procent Stickstoff.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gab er $\ddot{C} + N_{54}$ Cubikcentimeter und N_{11} Cubikcentimeter. Nun verhält sich $\ddot{C} : N = 4 : 1$ dem Volumen nach. Die Menge von N, aus der Menge des Kohlenstoffes nach I. abgeleitet, betrug 19,84.

Die Zusammensetzung des wasserhaltigen Leimzuckers in 100 Theilen ist daher:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	34,27	34,06	34,19
Wasserstoff	6,51	6,49	6,48
Stickstoff	19,84	19,84	19,84
Sauerstoff	39,38	39,61	39,49.

Wir haben weiter oben gesehen, dass 100 Theile trocknen Leimzuckers durch Bleioxyd 12,5 chemisch gebundenes Wasser verloren. Rechnen wir 2 Atome Wasser auf 1 Atom Leimzucker, so beläuft sich das Atomgewicht des wasserhaltigen Leimzuckers auf 1799,76 und des wasserfreien auf 1574,8. Die Zusammensetzung ist daher folgende:

Wasserhaltiger Leimzucker.

Kohlenstoff	8	611,496	34,39
Wasserstoff	18	112,316	6,32
Stickstoff	4	354,072	19,92
Sauerstoff	7	700,000	39,37
		1777,884	100,00.

Wasserfreier Leimzucker.

Kohlenstoff	8	611,496	39,39
Wasserstoff	14	87,357	5,62
Stickstoff	4	354,072	22,80
Sauerstoff	5	500,000	32,19
		1552,925	100,00.

Mit 100 Theilen wasserfreien Zuckers verbinden sich 14,3 Wasser nach dem Versuche, worin 12,7 Wasserstoff enthalten sind. Die Hälfte dieser Menge beträgt 6,35, was ⅕ von 32,19 ist.

Die Zusammensetzung des Leimzuckers steht zu der des Rohrzuckers in Verhältniss; denn wir haben:

		C	H	N	O
½ Atom Rohrzucker	=	C_6	H_{10}	N-	O_5
+ 2 Atome kohlensaures Ammoniak		2	12	4	4
		8	22	4	9
— 4 Atome Wasser		-	8	-	4
1 Atom Leimzucker	=	8	14	4	5.

Der Leimzucker wird durch die Haloide zersetzt. Chlor, mit wasserhaltigem Leimzucker zusammengebracht, zersetzt ihn sogleich. Es entwickelt sich Wasser und Chlorwasserstoffsäure, und es bleibt ein brauner, harter, zum Theil in Wasser löslicher Körper zurück, der diese Flüssigkeit braun macht. Die stark saure Flüssigkeit setzt beim Filtriren in wenig Flüssigkeit grosse prismatische Krystalle ab. Ihre Menge reichte aber nicht hin, um sie gehörig zu untersuchen. Durch das Brom und Jod erleidet der Leimzucker dieselben Umwandlungen.

Mit Bleioxyd und Wasser gekocht, bildet sich eine lösliche Verbindung von Leimzucker mit Bleioxyd und eine andre in Wasser unlösliche. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und gab nach dem Erkalten prismatische Krystalle. Im luftleeren Raume getrocknet, effloresciren sie. Die Analyse des in einem Bade von Chlorcalcium getrockneten Salzes gab folgende Resultate.

0,430 gaben 0,268 Bleioxyd und Blei, in denen 0,184 Blei enthalten waren. 0,853 gaben 0,159 Wasser. Ich liess den Kohlenstoff unbeachtet, um hinsichtlich des Wasserstoffes genauere Resultate zu erhalten. Wir haben daher:

	Atome.	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	8	14,08	
Wasserstoff	14	2,01	2,06
Stickstoff	4	8,16	
Sauerstoff	5	11,51	
Bleioxyd	2	64,24	64,93.

Der Sauerstoff des Bleioxydes beträgt nach der Berechnung 4,607. Diess ist ⅖ von 11,51.

Die Salpetersäure löst den Leimzucker eben so gut in der Wärme als in der Kälte ohne alle Zersetzung auf, wie Braconnot bewiesen hat. Es bilden sich Krystalle nach dem Erkalten, welche mehrere von einander verschiedene Formen annehmen. Die Flüssigkeit, der Ruhe überlassen, giebt oft nur

Krystalle, wenn das Gefäss, worin sie sich befindet, ein wenig geschüttelt wurde. Alsdann erzeugt sich augenblicklich, wie bei der schnellen Krystallisation des schwefelsauren Natrons, eine krystallinische Masse, aus Nadeln bestehend, die von einem gemeinschaftlichen Puncte ausgehen. Gewöhnlich erhält man schöne durchsichtige rhombische Krystalle. Nachdem sie über Schwefelsäure getrocknet worden waren, gab mir ihre Analyse folgende Resultate:

0,534 Substanz, 0,355 Kohlensäure, 0,207 Wasser.

	Atome.	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	8	18,19	18,33
Wasserstoff	22	4,09	4,31
Stickstoff	8	21,11	—
Sauerstoff	19	66,61	—

Die Analyse gab daher $C_8 H_{14} N_4 O_5 + 2\ddot{\ddot{N}} + 4\dot{H}$. Um die Genauigkeit derselben zu controliren und die Sättigungscapacität der Leimzuckersalpetersäure zu bestimmen, wurden 0,479 Säure, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, in Barytwasser aufgelöst. Der Ueberschuss an Baryt wurde durch Kohlensäure entfernt und der aufgelöste kohlensaure Baryt durch Kochen. Nach dem Filtriren und Waschen gab die in die Flüssigkeit gebrachte Schwefelsäure 0,592 schwefelsauren Baryt, welche 0,3895 Baryt enthielten, in denen sich 0,0407 Sauerstoff befanden. In der wasserfreien Leimzuckersalpetersäure $C_8 H_{14} N_8 O_{15}$ finden sich 51,60 Procent Sauerstoff, was in 0,479 wasserhaltiger Säure

für den in dem Zucker enthaltenen Sauerstoff giebt 0,07133
für den in der Salpetersäure enthaltenen Sauerstoff 0,14268

$0,21401 = 0,0407 \times 5.$

Es scheint daher, dass der Baryt den Zucker und die Salpetersäure sättigt und dass das wasserfreie Barytsalz besteht aus $(C_8 H_{14} N_4 O_5 + \dot{B}a) + 2\,(\ddot{\ddot{N}}\dot{B}a)$. Das Atom der wasserfreien Säure ist nach der Formel $C_8 H_{14} N_8 O_{15} = 2907{,}00$; nach dem Versuche $1018 \times 3 = 3054$; das Atom der wasserhaltigen Säure $C_8 H_{22} N_8 O_{15} = 3356{,}91$.

Leucin.

Unter diesem Namen hat Braconnot einen weissen pulverigen, in Wasser löslichen, in unregelmässigen Körnern krystallisirbaren, zwischen den Zähnen knirschenden Körper beschrieben, der einen Bouillongeschmack besitzt, bei einer Temperatur über 100° schmelzbar, zum Theil sublimirbar, in Alkohol nicht sehr löslich ist und mit den Metallsalzen keine Niederschläge bildet, ausgenommen mit dem salpetersauren Quecksilberoxyd, das ein weisses Magma und eine überstehende rosenfarbige Flüssigkeit giebt. Braconnot bereitete das Leucin aus Fleisch vermittelst Schwefelsäure.

Man kann es auf verschiedene Weise erhalten. Beim Kochen von Leim, Eiweiss oder Fleisch mit Aetzkali wird es in verschiedener Menge erzeugt. In jedem Falle entwickelt sich Ammoniak. Nach der völligen Zersetzung sättigt man das Kali mit Schwefelsäure. Man erhält eine sehr beträchtliche Menge Eiweiss mit zwei Extractivstoffen vermischt, von denen wir später sprechen werden. Aus dem Fleische erhält man zugleich etwas Leimzucker, der dem Leucin beigemengt ist. Aus dem Leime endlich erhält man viel Leimzucker mit ungefähr $\frac{1}{5}$ Leucin. Man scheidet sie aus dem Extracte durch Alkohol und wiederholte Krystallisationen ab.

Durch die Wirkung der Schwefelsäure auf Eiweiss, Fleisch oder Leim erhält man viel Leucin und weniger Leimzucker. Die Producte sind übrigens dieselben.

Braconnot scheint das Leucin nicht in isolirtem Zustande erhalten zu haben, sondern mit etwas Leimzucker verbunden. Es besitzt folgende Eigenschaften, wie ich sie an dem aus Leim, Fleisch und Eiweiss entweder vermittelst Schwefelsäure oder Kali bereiteten oder endlich dem aus verfaultem Käse abgeschiedenen Leucin beobachtete.

Wenn es in Alkohol krystallisirt, so zeigt es sich in Gestalt perlmutterartiger Schuppen, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Cholesterin haben. An der Luft leidet es keine Veränderung. Bei 170° wird es ganz sublimirt, ohne vorhergehende Schmelzung, ohne Zersetzung und ohne einen Rückstand zu lassen. Es ist weich anzufühlen, nicht so schwer als Wasser, unlöslich in Aether, löslich in 27,7 Wasser und

in 658 Alkohol, der bei 17,50 ein specifisches Gewicht von 0,828 hat. Eine in der Wärme gesättigte weingeistige Auflösung trübt sich beim Erkalten.

Die concentrirte Schwefelsäure löst es selbst beim Erwärmen auf, ohne sich zu färben. Die Salpetersäure löst es in der Kälte auf; in der Wärme giebt sie Gase. Braconnot bereitete auf diese Weise eine eigenthümliche Säure, die er Leucinsalpetersäure nennt. Ich habe sie noch nicht untersucht. Die Salpetersäure zersetzt das Leucin durch die fortgesetzte Wirkung der Wärme, indem sie nur Gase ohne allen Rückstand giebt. Das Leucin ist in Chlorwasserstoffsäure, in Aetzkali und Ammoniak löslich.

Seine wässerige Auflösung reagirt weder sauer noch alkalisch.

Bis 108° erhitzt, verliert es kein Wasser. Nach Berzelius's Verfahrungsart mit Bleioxyd gemischt, verliert es ebenfalls kein Wasser. Das Leucin enthält also kein chemisch gebundenes Wasser.

Das Chlor zersetzt es und erzeugt unter andern denselben braunen, harten Körper, welchen der Leimzucker giebt, und ausserdem eine flüchtige Flüssigkeit von schöner rother Farbe.

Das Chlorwasserstoffgas wird von dem Leucin absorbirt.

I. 0,134 hatten 0,037 von diesem Gase absorbirt, nachdem ein Strom trockner Luft von 100° darüber geleitet worden war. Diess giebt für das Atomgewicht des Leucins 1655. II. 0,191 absorbirten 0,054. Diess giebt 1608. Das Leucin von I. war vermittelst Schwefelsäure aus Leim, das von II. vermittelst derselben Säure aus Fleisch bereitet. I. 0,166 Leucin, bei 108° getrocknet und aus Eiweiss vermittelst Kali bereitet, gaben 0,334 Kohlensäure und 0,139 Wasser.

II. 0,241, bei 100° getrocknet und aus Leim vermittelst Kali's bereitet, gaben 0,484 Kohlensäure und 0,200 Wasser.

0,286 von dem letzteren gaben:

Stickstoff bei 17° und 762,5 M. vor dem Versuche 107,5 Cubikcentimeter.

Stickstoff bei 18,75° und 763,5 M. nach dem Versuche 133,5 Cubikcentimeter.

Hieraus folgt:

	I.	II.	Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	55,64	55,53	12	917,244	55,79
Wasserstoff	9,30	9,22	24	149,755	9,11
Stickstoff	10,51	10,51	2	177,036	10,77
Sauerstoff	24,55	24,74	4	400,000	24,33
				1644,035	100,00.

Mit 100 Theilen Leucin verbinden sich nach dem Versuche I. 27,5 Chlorwasserstoffsäure; nach der Formel 27,7, in denen sich 0,7595 Wasserstoff befinden. Diess giebt $^1/_{12}$ von 9,11.

LXIV.

Ueber die Xanthoproteïnsäure.

Von

G. J. Mulder.

(Bulletin de Néerlande, No. 19. 1838.)

Unter dem Namen gelbe Säure *(acide jaune)* haben **Fourcroy** und **Vauquelin** einen eigenthümlichen Körper beschrieben, welcher durch Reaction von Salpetersäure auf Fleisch oder Faserstoff erzeugt wird. Nach **Berzelius** entwickelt sich dabei Stickstoffgas und es bildet sich zugleich Aepfelsäure.

Ich digerirte gereinigtes, wasserhaltiges Eiweiss *) 24 Stunden lang in der Kälte mit reiner Salpetersäure. Der gebildete gelbe Körper wurde mit Wasser gemischt. Das Wasser wurde abgegossen, das gelbe Pulver auf einem Filter gesammelt, ausgedrückt und mit kochendem Wasser und kochendem Alkohol so lange ausgewaschen, bis es nicht mehr auf blaues Lackmuspapier reagirte. Ich nenne diesen Körper mit Rücksicht auf seinen Ursprung und seine Farbe *Xanthoproteïnsäure.*

Der blassgelbe Körper erhält beim Trocknen eine schöne Orangefarbe. Er ist in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und kaltem Aether unlöslich, nicht sehr löslich in kochendem Wasser, schwerer als Wasser, pulverig. Er brennt mit einer Flamme und lässt eine voluminöse Kohle zurück, die keine Asche giebt. Salpetersäure löst ihn bei einer gelinden Wärme in eine gelbe Flüssigkeit auf, welche aus xanthoproteïnsaurem Ammoniak, Oxalsäure und Salpetersäure besteht.

*) Wendet man trockne Substanzen an, so ist es sehr schwierig, die reine gelbe Substanz zu erhalten.

Wasser fällt daraus eine weisse Verbindung von Salpetersäure mit Xanthoproteïnsäure, welche die erstere verliert und durch Auswaschen gelb wird. Salpetersäure zersetzt ihn in der Wärme völlig und bildet Oxalsäure daraus. Chlorwasserstoffsäure löst ihn in eine gelbe Flüssigkeit auf und erzeugt nicht die blaue Farbe des Proteïns. Nach dem Abdampfen bleibt ein zerfliesslicher brauner Rückstand zurück. Die Schwefelsäure greift ihn in der Kälte nicht an, löst ihn nachher zu einer rothen Flüssigkeit, sowohl bei einer gelinden Wärme als bei gewöhnlicher Temperatur auf. Das Wasser fällt eine weisse Verbindung von Xanthoproteïnsäure und Schwefelsäure, welche beim Auswaschen gelb wird. Die Xanthoproteïnsäure hält nach gehörigem Auswaschen keine Spur von Schwefelsäure zurück, sondern hat alle Eigenschaften, wie zuvor. Die Xanthoproteïnsäure wird bei höherer Temperatur durch Schwefelsäure zersetzt. Ammoniak, Kali, Natron, Kalkwasser, Baryt lösen sie alle auf und geben eine gelbe oder rothe Flüssigkeit, je nach dem Grade der Concentration. Die Salpetersäure fällt sie wieder aus alkalischen Auflösungen mit weisser Farbe, welche gelb wird, wenn man sie auswäscht und die Salpetersäure davon abscheidet.

Folgendes ist das Resultat der Analyse:

I. 0,567, bei 130° getrocknet, gaben 1,051 Kohlensäure und 0,339 Wasser.

II. 0,627, bei 130° getrocknet, gaben 1,166 Kohlensäure und 0,367 Wasser.

III. 0,518, bei 130° getrocknet, gaben 0,970 Kohlensäure und 0,310 Wasser.

0,503, bei 130° getrocknet, gaben: Stickstoff vor dem Versuche bei 21,75° und 757 M. 112 Cubikcentimeter. Stickstoff nach dem Versuche bei 22,5° und 762 M. 171,25 Cubikcentimeter.

Diess giebt:

	I.	II.	III.	Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	51,25	51,39	51,60	34	2598,79	51,65
Wasserstoff	6,64	6,50	6,65	52	324,47	6,45
Stickstoff	14,00	14,00	14,00	8	708,16	14,07
Sauerstoff	28,11	28,11	27,75	14	1400,00	27,83
					5031,42.	

Der Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff sind also in dem Verhältniss darin enthalten, in welchem sie Wasser und Ammoniak bilden, was die Umwandlung der Xanthoproteïnsäure in Oxalsäure durch fortgesetzte Wirkung der Salpetersäure auf diesen Körper leicht erklärt.

Die Xanthoproteïnsäure wurde in der Kälte in Barytwasser aufgelöst, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure abgeschieden. Durch Abdampfen scheidet sich etwas kohlensaurer Baryt ab, welcher durch Filtriren entfernt wird. Die Flüssigkeit von einer schönen rothen Farbe wurde im Wasserbade abgedampft und bei 130° getrocknet.

0,336 Barytsalz gaben beim Verbrennen 0,071 kohlensauren Baryt, worin 0,055 Baryt. Das Atomgewicht der Xanthoproteïnsäure, welches sich daraus ergiebt, ist 5070,6.

0,771 Barytsalz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1,188 Kohlensäure und 0,397 Wasser. In 0,771 sind enthalten 0,126 Baryt, welche 0,036 Kohlensäure in der Verbrennungsröhre zurückhalten. Nun verhält sich aber 0,036 : 1,188 = 1 : 33. Es befinden sich also 34 Atome Kohlenstoff in der Säure.

Das Verhältniss der Kohlensäure zum Stickstoff war = 17 : 2.

Die Zusammensetzung der Säure in dem Barytsalze ist daher:

	Gefunden.	Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	52,47	34	2598,79	52,83
Wasserstoff	6,79	50	311,99	6,34
Stickstoff	14,30	8	708,16	14,40
Sauerstoff	26,24	13	1300,00	26,43
			4918,94.	

Wenn wir in dem Barytsalze 1 Atom Wasser annehmen, so besteht dieses Salz aus $C_{34} H_{48} N_8 O_{12} + \dot{B}a + \dot{H}$. Die Säure verliert, wenn sie sich mit 1 Atom Ba verbindet, 1 Atom Wasser.

Dieses Salz war sehr löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Alkohol und besass eine schöne rothe Farbe. Die Alkalisalze sind roth, wenn sie neutrale oder saure, gelb, wenn sie basische Salze sind. Kalkwasser, mit der Säure gekocht, giebt ein rothes neutrales Salz. Mit einem kleinen Ueberschuss von Kalk gekocht, wird die Flüssigkeit farblos und ein un-

lösliches, gelbes basisches Salz wird daraus gefällt. Das xanthoproteïnsaure Kali und Natron haben ebenfalls eine schöne rothe Farbe und sind nicht krystallisirbar. Sie werden auf directem Wege bereitet.

Ammoniak löst die gelbe Säure leicht zu einer rothen Flüssigkeit auf. Nach dem Abdampfen behält man einen rothen Rückstand zurück, welcher ein doppelt saures Ammoniaksalz ist. Eisenchlorid, schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd bilden in der Auflösuug des Ammoniaksalzes einen gelben oder orangefarbenen Niederschlag. Diese Niederschläge, gesammelt und ausgewaschen, wurden beim Trocknen roth.

0,481 Bleisalz, auf diese Weise bereitet, gaben 0,059 Bleioxyd. Diess giebt 9974 für das Atomgewicht der Säure. Das xanthoproteïnsaure Ammoniak war also doppelt sauer.

Ich erzeugte auf dieselbe Weise bei einer andern Bereitung der gelben Säure ein andres Bleisalz, welches folgende Resultate gab:

0,845 gaben 0,105 Bleioxyd, was 9828 für das Atomgewicht giebt.

0,376, in denen 0,329 Substanz enthalten waren, gaben 0,638 Kohlensäure und 0,194 Wasser. Das Verhältniss der Kohlensäure zum Stickstoff war daher ebenfalls = 17:2. Ein directer Versuch über die Menge des Stickstoffes gab auf 0,581 Salz oder 0,509 organischer Substanz:

Gas vor dem Versuch bei 20° und 758,4 M. 125 Cubikcentimeter.

Gas nach dem Versuch bei 20,5° und 759,2 M. 191 Cubikcentimeter.

Diess giebt 14,89 Procent Stickstoff.

Die Säure in diesem Salze besteht daher aus:

	Gefunden.	Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	53,62	34	2598,79	54,07
Wasserstoff	6,55	48	299,51	6,23
Stickstoff	14,89	8	708,16	14,74
Sauerstoff	24,94	12	1200,00	24,96
			4806,46.	

Mit 100 Theilen Substanz verbinden sich in dem neutralen Salze 29,01 Bleioxyd, in denen 2,0796 Sauerstoff enthalten sind, was $1/_{12}$ von 24,96 ist.

Das neutrale Bleisalz besteht daher aus $\dot{C}_{34} H_{48} N_8 O_{12} + \dot{P}b$ und freier Säure $= C_{34} H_{48} N_8 O_{12} + 2\dot{H}$.

Erhitzt man das Bleisalz oder die gelbe Säure mit Kali, so erfolgt keine Verpuffung. Das Verbrennen geschieht wie bei thierischen Substanzen. Die gelbe Säure weicht also wesentlich von der Hämatinsalpetersäure von Wöhler, von Picrinsalpetersäure und der Indigsalpetersäure ab.

Die Umwandlung des Proteïns in Xanthoproteïnsäure ist sehr einfach. Beim Abdampfen der salpetersäurehaltigen Flüssigkeit schied ich eine sehr beträchtliche Menge Oxalsäure ab, welche ohne Zweifel durch Zersetzung der Aepfelsäure sich erzeugt hatte. Bei der Digestion des Faserstoffes oder des Eiweisses entwickelt sich Stickstoff. Wenn man endlich die salpetersäurehaltige Flüssigkeit mit Kalk übersättigt, so entwickelt sich Ammoniak. Es bildet sich daher bei der Zersetzung der gelbe Körper, Ammoniak, Aepfelsäure oder Oxalsäure und es entwickelt sich Stickstoff. Wir erhalten daher:

		C	H	N	O
1 Atom Proteïn		C_{40}	H_{62}	N_{10}	O_{12}
2 Atome Salpetersäure und 1 Atom Wasser	+		2	4	11
		40	64	14	23
3 Atome Oxalsäure und 2 Atome Ammoniak	—	6	12	4	9
		34	52	10	14
2 Atome Stickstoff	—			2	
1 Atom Xanthoproteïnsäure		34	52	8	14.

Die Theorie der Zersetzung ist aber ganz verschieden nach der Temperatur, der das Proteïn während des Zusammenbringens mit Salpetersäure ausgesetzt war, so dass man durch eine fortgesetzte Wirkung das Ganze in Ammoniak, Kohlensäure und Stickstoffoxyd umwandeln kann.

Die weiter oben angeführte Wirkung der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure ist eine interessante Eigenthümlichkeit, welche deutlich beweist, dass der gelbe Körper ein eigenthümlicher Körper ist.

LXV.

Ueber die Zusammensetzung des Bienenwachses.

Von
A. F. VAN DER VLIET.

(*Bulletin de Neerlande*, *No. 17*, *1838.*)

Bei Untersuchungen über die Zusammensetzung des Bienenwachses wiederholte ich auch die von Hess bekannt gemachten Analysen *). Ich fand fast dieselben Resultate.

Myricin von weissem Wachse:

I. Substanz 0,446, Kohlensäure 0,300, Wasser 0,526.
II. Substanz 0,430, Kohlensäure 1,248, Wasser 0,504.

	I.	II.
Kohlenstoff	80,597	80,252
Wasserstoff	13,106	13,023
Sauerstoff	6,297	6,735.

Myricin von gelbem Wachse:

Substanz 0,229, Kohlensäure 0,676, Wasser 0,280.

Kohlenstoff	81,624
Wasserstoff	13,542
Sauerstoff	4,834.

Gelbes Wachs, nach dem Verfahren von Hess behandelt **):

Substanz 0,166, Kohlensäure 0,490, Wasser 0,202.

Kohlenstoff	81,620
Wasserstoff	13,520
Sauerstoff	4,860.

In Aether aufgelöstes gelbes Wachs:

I. Substanz 0,280, Kohlensäure 0,826, Wasser 0,342.
II. Substanz 0,240, Kohlensäure 0,710, Wasser 0,290.

	I.	II.
Kohlenstoff	81,570	81,800
Wasserstoff	13,571	13,425
Sauerstoff	4,859	4,775.

Obgleich diese Resultate den von Hess erhaltenen sehr ähnlich sind, so zeigt sich doch eine nicht sehr wichtige Verschiedenheit in der Menge des Kohlenstoffes bei den Analysen

*) S. dies. Journ. XIII, 411.

**) Hess digerirte das gelbe Wachs in der Kälte mit Aether, der es entfärbte und es in krystallinische Federchen zertheilte. Nachdem er es auf einem Filter gesammelt hatte, brachte er es zweimal mit Wasser zum Schmelzen. Dieses Wachs war alsdann weiss und brüchig.

des gelben Wachses, die mir 1 p.C. Kohlenstoff mehr gegeben haben. Aber jetzt entsprechen die Zahlen der Formel besser.

Man nennt Cerin den Theil des Wachses, welcher sich in Alkohol auflöst, während der unlösliche Theil Myricin genannt wird. Es ist aber unmöglich, das Wachs mit Alkohol so lange zu behandeln, bis sich nichts mehr auflöst. Die letzten Mengen Alkohol halten eben so gut Wachs aufgelöst wie die ersten, und nur nach Verhältniss des specifischen Gewichts des Alkohols ist die Auflösung mehr oder weniger vollkommen. Denn Alkohol von 0,817 spec. Gew. löst mehr davon auf als der von 0,857, und das Wachs ist in Alkohol von 0,804 ganz löslich. Das gelbe Wachs löst sich in Alkohol von 0,804 eben so gut auf. Aber in nicht so starkem Alkohol ist das gelbe Wachs nicht so löslich als das weisse. Das letztere ist also mit einer Substanz vermischt, die sich nicht in dem gelben Wachse befindet und die von Hess Ceraïnsäure genannt wird.

Die Resultate der Analysen des Cerins und weissen Wachses entsprechen ganz den von Hess erhaltenen.

I. Cerin 0,377, Kohlensäure 1,062, Wasser 0,440.
II. Cerin 0,340, Kohlensäure 0,960, Wasser 0,396.

	I.	II.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	77,890	78,073	10	77,27
Wasserstoff	12,970	12,941	20	12,62
Sauerstoff	9,140	8,986	1	10,11.

Drei Analysen des mehrere Male mit Wasser behandelten weissen Wachses gaben:

	Gefunden.	At.		Berechnet.
Kohlenstoff	80,157	15	=	79,98
Wasserstoff	13,091	30	=	13,05
Sauerstoff	6,752	1	=	6,97.

Die Formel für das Myricin ist also $C_{20}H_{40}O$.
Die Formel für das Cerin $C_{10}H_{20}O$.
Die Formel für das weisse Wachs $C_{15}H_{30}O$.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff verhalten sich in jedem Falle wie 1 zu 2. 100 Theile Kohlenwasserstoff sind verbunden:
In dem Myricin mit 5,64 Sauerstoff.
In dem Cerin mit 11,24 oder 2mal 5,64 Sauerstoff.
In dem oxydirten Wachse mit 16,9 oder 3mal 5,64 Sauerstoff.

In dem weissen Wachse ist der Kohlenwasserstoff mit 1½ mal so viel Sauerstoff verbunden als in dem Myricin. Wir kön-

nen also schliessen, dass das Wachs eine einfache Substanz ist, die in dem gelben Wachse mit einem Farbstoffe in Verbindung steht, und in dem weissen Wachse mit einer oxydirten Substanz, der Ceraïnsäure.

LXVI.

Beiträge zur Chemie des Harns.

Vom

Prof. HÜNEFELD,

in Greifswald.

a) *Der Harn zu verschiedenen Tageszeiten.* Es ist gewöhnlich der Fall, dass der nachmittägliche Harn, $1\frac{1}{2}$—2 Stunden nach dem Essen, wenn nicht zu viel Saures, namentlich Salat, genossen worden ist, nach dem Erkalten sich sehr stark trübt und ein reichliches Sediment giebt, das grösstentheils aus phosphorsaurem Kalk besteht; selten enthält dieses Sediment auch merkliche Antheile Harnsäure. Dagegen ist der Morgenharn gesunder Individuen, falls sie nicht kurz vor dem Schlafengehen reichlich thierische Kost zu sich genommen haben, auch nach dem Erkalten klar und setzt nach längerem Stehen nur etwas Schleim, jedoch fast immer Harnsäure ab. Es wurde Morgenharn, nachdem derselbe bis zur Hälfte evaporirt worden war, auf eine Glasplatte gebracht, die mit einem Lackrand versehen war, eine andere Glasplatte darüber gedeckt und diese Probe in einen trocknen Schrank gelegt, damit sie allmählig eintrockne. Die mikroskopische Beschauung liess Kügelchen von Schleim, cubische und octaëdrische Kochsalz-Krystalle wahrnehmen; nachdem die Probe ein Weilchen ($\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde) auf dem Ofen (bei 30—40° R.) gelegen hatte, zeigten sich nur sehr wenige Würfel, sondern meistens Octaëder und nicht wenige Cubo-Octaëder; nach noch längerem Liegen an der warmen Stelle waren auch die cubo-octaëdrischen Krystalle verschwunden. An den Rändern der Probe zeigten sich nur wenige octaëdrische Krystalle, dagegen nicht wenige farnkrautförmige Gruppirungen, wie sie die dünn ausgestrichene Lösung von phosphorsaurem Ammoniak-Natron bewirkt. Ein derartiger mikroskopischer Versuch mit dem Nachmittagsharn (von demselben Individuum), nachdem er nach dem Erkalten filtrirt wor-

den war, zeigte nicht ganz dasselbe: es restirten noch viele cubische Krystalle, und die Gruppirungen vom phosphorsauren Ammoniak-Natron fehlten. Für solche Krystallisationsproben ist die langsame Verdampfung zwischen Glasplatten sehr geeignet; man kann auch die ein wenig abstehenden Platten mit einem Lack verschliessen, welcher beim Erkalten feine Risse bekommt. Eine zu schnelle Verdampfung, wie sie bei unbedecktem Glase an trockner Luft oder im Exsiccator stattfindet, ist in der Regel der mikroskopischen Krystallisationsprobe nicht günstig, was, wenn ich mich nicht irre, darin liegt, dass die extractiven Stoffe zu zähe werden. Nach den Versuchen, die ich mit dem eignen Harn angestellt habe, enthält der Morgenharn mehr Harnstoff und phosphorsaures Ammoniak-Natron als der Nachmittagsharn, dieser hingegen hatte mehr Kochsalz und Salmiak als jener. Ob das phosphorsaure Ammoniak-Natron schon in dem frischen Harn sich befindet, ist die Frage; gewöhnlich stellt es sich in der Krystallisationsprobe erst allmählig ein; es möchte nicht unwahrscheinlich sein, dass die freie Phosphorsäure des Harns sich mit dem Ammoniak des milchsauren Ammoniaks verbindet, die Milchsäure austreibend, und dass sich nun erst aus dem Ammoniakphosphat und dem Natronphosphat dieses Salz bildet. Es ist auch der Fall, dass das erst ziemlich trocken bleibende Harn-Evaporat (auf einer Glastafel) allmählig zerfliesslich wird und bleibt. — Dass der Harnstoff erst beim allmähligen Eintrocknen eine Verbindung mit dem Kochsalze eingeht, so dass dieses nicht cubisch, sondern octaëdrisch krystallisirt, scheint wohl die obige Probe zu beweisen; es wird auch dadurch wahrscheinlich, dass beim rascheren Evaporiren des gesunden Harnes das Kochsalz sich reichlich in Cuben zeigt. Aus den wiederholentlichen Krystallisationsproben mit (eignem) Harn muss ich annehmen, dass der Salmiakgehalt nicht zu der ihm eigenthümlichen Krystallisation gelangt; es mag diese durch den Harnstoff verhindert werden, oder auch ist es möglich, dass der Salmiak im Harn nicht präexistirt, sich aber beim Erhitzen des Harnevaporats aus dem phosphorsauren Ammoniak (des Doppelsalzes) und dem salzsauren Natron bildet. Das Ammoniak-Salz des Harns lässt sich so bestimmen, dass man ihn mit Weingeist oder etwas Kreosot versetzt, oder auch in mit Aetherdampf geschwängerter Luft im Exsiccator bis zur Hälfte oder

bis zum Drittel evaporirt, dann reichlich mit Alkohol und etwas geschlämmter Kreide im Wasserbade destillirt, bis die übergehende spirituöse Flüssigkeit das salpetersaure Quecksilberoxydul nicht merklich mehr grau trübt; — es ist aber nothwendig, dass zuweilen noch Alkohol zufliesse, damit nicht auch der Harnstoff an der Zersetzung Theil nehme; so lange reichlich genug Weingeist vorhanden ist, findet diess nicht statt. Das überdestillirende Einfach-Ammoniakcarbonat leitet man in Salzsäure, um das Ammoniak quantitativ zu bestimmen.

b) *Der Harn der Säuglinge.* Der Harn der Säuglinge scheint seit Scheele's und Fourcroy's Untersuchungen nicht näher geprüft worden zu sein. Scheele fand darin Benzoësäure; nach Fourcroy enthält der Harn der Kinder in den ersten Jahren keine phosphorsauren Salze, viel Benzoësäure, wenig Harnstoff. Der Harn des eignen Kindes, eines ¾jährigen Töchterchens, welchen ich zu einigen Tagen sammelte, reagirte frisch, weder sauer, noch basisch, konnte auch ziemlich lange stehen, ohne zu faulen, und trübte sich sehr wenig, mochte er von dieser oder jener Tageszeit sein. Von phosphorsaurem Salz habe ich in diesem Kindesharn auch keine Spur finden können. Die Prüfung wurde so angestellt, dass ich das eingeäscherte Evaporat mit Kalium auf die bekannte Weise behandelte. In Bezug auf die Angabe des Benzoësäure-Gehalts habe ich die Prüfung auf Hippursäure angestellt und gefunden, dass diese in dem Kindesharn enthalten war; ob sie auch hier mit Benzoësäure abwechselt, ist eine andere Frage. Dass sich Harnstoff im Harn des Säuglings findet, aber in verhältnissmässig geringer Quantität, bestätigen meine Versuche; Ammoniaksalz findet sich nicht, oder nur in sehr geringer Quantität; der Harn enthält aber eine eigenthümliche gummös-extractivstoffige Substanz, die der, welche ich in dem Aufsatz über diabetischen Harn behandelt habe, gleich zu sein scheint. Zucker konnte ich in dem Harn des in Rede stehenden Säuglings nicht finden, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass er darin bisweilen gefunden werden könnte. — Der mit etwas Salzsäure versetzte Harn liess nach längerem Stehen kleine rhomboëdrische Krystalle von saurem Natronurat, jedoch in verhältnissmässig sehr geringer Quantität fallen. Das spec. Gew. des untersuchten Säuglingsharns war 1,006.

c) *Milchsaurer Harnstoff des Harns.* Cap und Henry haben dargethan *), dass der Harn neben freier Milchsäure auch milchsauren Harnstoff enthalte; ich will dazu bemerken, dass man sehr häufig findet, dass das Eisenchlorid, wenn es mit den Evaporaten von verschiedenen Harnen erhitzt wird oder auch eine Zeitlang damit steht, nicht immer gleich wirkt. Das eine Mal wird die Flüssigkeit ziemlich stark, ein anderes Mal nur schwach, ein anderes Mal gar nicht geröthet. Letzteres ist besonders mit dem Nachmittagsharn, oder allgemeiner mit trüben Harnen der Fall. Es giebt zwar mehrere organische Stoffe, welche das Eisenchlorid unter gewissen Umständen röthet, doch habe ich unter den im thierischen Organismus vorkommenden Stoffen nur die Milchsäure und den Speichel gefunden, welche diese Röthung hervorbringen; dass die röthende Substanz des Speichels Schwefelblausäure ist, unterliegt kaum dem Zweifel. Die eingedampften und filtrirten Molken röthen das Eisenchlorid beim Erhitzen ziemlich stark.

d) *Ueber die flüchtigen Stoffe im Menschenharn.* Vermischt man Kindesharn (ich nahm Harn von einem $\frac{3}{4}$jährigen Säugling) mit Schwefel-, Pphosphor- oder einer anderen Säure, so entwickelt sich entweder gar nicht oder nur sehr schwach jener eigenthümliche unangenehme Geruch, den so der Harn der Erwachsenen giebt. Ein sehr ähnlicher Geruch entbindet sich aus dem noch warmen Harn, besonders Morgenharn, wenn man von einem starken Schnupfen oder auch rheumatischen Fieber ergriffen ist, besonders im Beginn der Krankheit; ein solcher Harn ist in der Regel etwas mehr gefärbt, bleibt meistens klar und wird unter der Empfindung eines schwachen Schwingens gelassen. Wahrscheinlich ist ein solcher Harn reicher an Phosphor- oder Milchsäure, welche vielleicht auch den scharfen Harngeruch entbindet. Nach Proust und Thénard soll der mit Schwefelsäure destillirt werdende Harn ein essigsäurehaltiges Destillat geben. Berzelius konnte diese Säure nicht finden, dagegen fand er in dem Destillat des mit Schwefelsäure versetzten bis zu $\frac{1}{10}$ Volumen abdestillirten Harnes Buttersäure. Berzelius sagt: Das erhaltene Destillat röthete das Lackmuspapier, schmeckte aber nicht merklich sauer und hin-

*) Dies. Journ. Bd. 14, 500.

terliess fast keinen andern Eindruck als den des Geruchs. Ich habe sowohl eignen Harn als auch Harn von andern Individuen zu verschiedenen Zeiten mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure destillirt. Das Destillat, von eigenthümlichem scharfen Harngeruch reagirte nicht immer sauer, und wenn die saure Reaction stattfand, so war sie doch nur schwach. Das Destillat reagirte niemals auf Eisenchlorid, so dass eine Röthung entstand, es reagirte zuweilen auf essigsaures Blei und salpetersaures Silber, so dass weisse Trübungen sich bildeten, zuweilen reagirte es auch nicht; in einem Falle entstand durch Silbernitrat zwar sogleich keine Trübung und Fällung, aber nach einigem Stehen wurde die Flüssigkeit grau bis schwarz getrübt und gefällt. Dagegen brachte das Destillat immer einen, obschon bald stärkeren bald schwächeren, Niederschlag im salpetersauren Quecksilberoxydul hervor. Es ist möglich, dass die säuerlichen Destillate ausser Spuren von Salzsäure auch Buttersäure enthielten, verschiedene Reactionen sprachen dafür, doch konnte ich es nicht bis zur Entscheidung bringen, da die Probequanta zu gering waren. Gleichwohl kann aber jener eigenthümlich riechende flüchtige Stoff des Harns nicht Buttersäure sein, denn er findet sich auch in den Destillaten, die keine saure Reaction zeigen, und verschwindet auch nicht in dem sauer reagirenden Destillat durch Alkalizusatz. Es ist ein eigenthümlicher Riechstoff, der Azot in seiner Mischung haben muss, da ein solches Urindestillat, längere Zeit in einem Fläschchen aufgehoben, kohlensaures Ammoniak producirt und nun alkalisch reagirt, während es früher indifferent oder schwach sauer sich zeigte, womit dann auch der scharfe Harngeruch verloren geht; ausserdem schlagen sich weisse schleimige Flocken nieder. Es mag diesem flüchtigen Riechstoff wohl auch die Eigenschaft dieser Harndestillate angehören, durch Salpetersäure rosenroth gefärbt zu werden. Von dieser röthlich gefärbt werdenden Materie des Harndestillats sprechen auch schon Fourcroy und Vauquelin *): „Frisch gelassener Harn, aus einem schwach erwärmten Sandbade destillirt, lieferte anfangs ein ammoniakalisches Wasser, und noch eher, als der Rückstand ganz trocken war, krytallisir-

*) Vgl. Horkel, Archiv für die thier. Chemie, 1. Bd. 1. u. 2. Heft. Halle 1800–1.

tes Ammoniak. Das zuletzt übergegangene Wasser, das kohlensaures Ammoniak enthielt, brauste mit Säuren sehr lebhaft auf, es wurde rosenroth davon, was es auch an der Luft ohne merkliche Veränderung blieb." Dass das Harndestillat, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhitzt, dieses schwärzt oder vielmehr grau färbt, und schwärzlich-graue Flocken, aber kein regulinisches Quecksilber, gefällt wird, dürfte wohl ebenfalls dem noch weiter zu verfolgenden Riechstoff des Harndestillats angehören.

e) *Panther-, Wolfs- und Bärenharn.* Im Sommer dieses Jahres (1838) hielt sich hier eine Menagerie auf und ich benutzte diese Zeit zu einigen zoochemischen Untersuchungen des Harnes obiger Thiere. Der frisch gelassene Pantherharn hat eine schwach saure Reaction, wird aber alsbald alkalisch durch die reichliche Bildung von kohlensaurem Ammoniak. Der Harn riecht schon frisch, noch mehr aber mit dieser Veränderung, eigenthümlich, etwa wie ein Gemenge aus brenzöligem Ammoniakcarbonat und Coniin. Die Erhitzung des Harns verstärkt diesen Geruch bedeutend. Der Wolfsharn roch sehr ähnlich, jedoch weniger penetrant und mehr ammoniakalisch als nach Coniin. Auch dieser war im ersten Augenblick schwach sauer und wurde dann alkalisch durch Ammoniakcarbonat. Der Bärenharn behielt seine saure Reaction in gewöhnlicher Weise und hatte nichts von jenem penetranten Geruch; das Thier bekam aber auch wenig Fleisch, frass meistens Brod. Wurde der Panther- und Wolfsharn mit Salzsäure versetzt, so brauste er sehr stark auf; der so sauer gemachte Harn röthete sich auch bei längerem Stehen nicht, verlor dabei ganz jenen Geruch, ohne dafür den eigenthümlichen urinösen des mit Säure versetzten gewöhnlichen (menschl.) Harns anzunehmen, und bildete eine verhältnissmässig sehr reichliche Menge Salmiak. Der auch mehrere Wochen gestanden habende salzsäurehaltige Panther- und Wolfsharn setzte dennoch keine Spur Harnsäure oder vielmehr saures harnsaures Natron ab. Dass das Ammoniakalische des Harns Einfachcarbonat des Ammoniaks war, zeigte die Erhitzung des reichlich mit Alkohol versetzten Harns: er brauste oder schäumte dabei nicht und entwickelte auch sonst keine freie Kohlensäure, was durch Hinzufügung einiger Krümelchen Sesqui- und Doppeltcarbonats sogleich geschah. Der mit reichlicher Menge Alko-

hol erhitzte und dann erkaltete Wolfs- und Pantherharn setzte fast weisse Krystalle ab, die nur Einfach-Ammoniakcarbonat waren. Wurde der Harn allmählig verdampft (im Exsiccator), so hinterliess er eine zu feinen Nadeln krystallisirte, nur wenig gefärbte Masse, die eine schwach saure Reaction zeigte und grösstentheils nur Harnstoff war. Die Krystalle zerflossen an der gewöhnlichen Luft sehr leicht, aber doch nur durch eine ihnen anhängende zerfliessliche Substanz, die wohl saures milchsaures Ammoniak zu sein schien. Ein Theil des Harns wurde unter Aether verwahrt: nach längerem Stehen hatte sich eine weisse sahnartige Substanz unter der Aetherschicht abgesondert, die sich wie ein verseifbares Fett verhielt.

Der Aether hatte den Geruch des Harns unverändert bewahrt und entwickelte ihn reichlich, nachdem er selbst verdunstet war. Wurde der noch stark riechende Rückstand mit Salzsäure versetzt, so verschwand der Geruch, konnte aber durch Alkali wieder entbunden werden. Wurde er mit Kalk versetzt und destillirt, so entstand ein ammoniakhaltiges, dem Coniin sehr ähnlich riechendes Destillat, das, mit etwas Salpetersäure und Silbernitrat versetzt, an dem Lichte sich stark bräunte. Weiter konnte ich in der Specificirung der riechenden Substanz nicht kommen. Sie muss entweder flüchtigöliger oder alkaloïdischer Natur sein.

Ich finde nicht, dass Jemand über Panther- oder Wolfsharn schon Etwas publicirt hätte. Dem Löwen- und Tigerharn steht er am nächsten; von diesem sagt Vauquelin (ich entlehne es aus *L. Gmelin's Chemie II, 2. 1426*): Sehr viel, sehr rein krystallisirender Harnstoff, — Schleim, — phosphorsaures und salzsaures Ammoniak, — sehr viel schwefelsaures Kali, — phosphorsaures Natron, — Spuren von phosphorsaurem Kalk und Kochsalz; — keine Spur von Harnsäure. Der Harn ist trübe und reagirt im frischesten Zustande alkalisch, zugleich ammoniakalisch riechend. Nach Stromeyer (*s. a. O.*) röthet der Harn der Löwen, Tiger, Hyänen und Leoparden in ganz frischem Zustande Lackmus, wird aber schnell neutral, dann alkalisch; er enthält Harnsäure.

Der Harnstoff des in Rede stehenden Harns ist nicht leichter zersetzbar als der des menschlichen oder eines andern Harns, auch ist viel Harnstoff im Panther-, Wolfs-, Löwen- und Ti-

gerharn; das Ammoniakalischwerden findet auch sehr bald nach der Emission des Harns statt, kann auch in verschlossenen Gefässen nicht verhindert werden und hat seine bestimmte Grenze, so dass erst viel später der Harnstoff ergriffen wird. Es muss daher wohl eine andere Substanz im Harn ammoniakalisch und zwar Einfachammoniakcarbonat werden; vielleicht bildet sich vor der Harnabsonderung nicht lauter Harnstoff, sondern auch cyansaures Ammoniak, das durch die Phosphor- und Milchsäure des Harns zerlegt, so dass freie Cyansäure erzeugt wird, die dann bald wieder in Ammoniakcarbonat umgeändert wird. Indess sollte man dann aber meinen, dass der Harn statt Einfachcarbonat Sesqui- oder vielmehr Bicarbonat enthalten müsse, was ich nicht fand. Es muss daher dieser Gegenstand noch weiteren Versuchen anheim fallen. Der Aufenthalt jener Menagerie an hiesigem Orte gestattete sie mir nicht.

LXVII.

Ueber die freiwillige Entfärbung der Lackmus-Tinctur und das Bleichen der sauren Indigo-Auflösung durch Aether.

Von
A. VOGEL, in München.

Es ereignet sich sehr oft, dass ein filtrirtes Lackmusdecoct nach einiger Zeit seine blaue Farbe gänzlich verliert und in's Hellbraune oder Weingelbe übergeht, ein Farbenwechsel, welcher schon von Desfosses *), so wie von Chevreul und ohne Zweifel auch von andern Chemikern wahrgenommen wurde.

Diese Entfärbung findet vorzüglich dann statt, wenn die Lackmustinctur (mit oder ohne Zusatz von Alkohol) in gut verschlossenen und damit ganz angefüllten Flaschen einige Monate aufbewahrt und in Ruhe gelassen wird. Ohne Zusatz von Alkohol geht das Entfärben indessen etwas schneller vor sich als mit Alkohol, auch wird das Entfärben beschleunigt, wenn Quantitäten von mehreren Pfunden der Flüssigkeit zum Versuch verwendet werden.

*) Vgl. *Journ. de Pharm. Bd. 14, p. 487.*

Die gelb gewordene Tinctur ist aber mit diesem Farbenwechsel noch nicht verdorben und unbrauchbar geworden, sondern nimmt ihre ursprüngliche blaue Farbe unter verschiedenen Umständen wieder an.

Diess geschieht erstlich dann, wenn sie der Luft ausgesetzt oder in einer Flasche mit Luft geschüttelt wird. Auch durch Erwärmen bis zu einer Temperatur von + 40° R. kann in der gefärbten Flüssigkeit die blaue Farbe schnell und gänzlich wieder hergestellt werden, wenn sich in der Glocke nur einige Luftbläschen befinden.

Obgleich es alle Wahrscheinlichkeit für sich hat, dass die freiwillig entfärbte Tinctur durch Oxydation an der Luft wieder blau wird, denn es bildet sich zuerst auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein gefärbter blauer Ring, so muss doch wohl nur eine ganz geringe Menge Sauerstoff dazu hinreichend sein, um die Farbe wieder herzustellen; denn als ich die gelb gewordene Tinctur unter eine Glocke mit Luft über Quecksilber brachte, nahm sie bald ihre ursprüngliche blaue Farbe wieder an, ohne dass dabei eine bemerkbare Verminderung des Luftvolumens wahrzunehmen war.

Da das Lackmus Spuren von animalischen Substanzen enthält, so wurde ich anfangs auf die Vermuthung geleitet, dass die Entfärbung durch eine allmählige Zersetzung, respective Fäulniss, hervorgebracht werde, und dass sich dann etwas kohlensaures Ammoniak gebildet haben könne; allein diese Vermuthung wurde durch die desfalls angestellten Versuche nicht bestätigt, denn als ich die gelb gewordene Tinctur in einem mit einer Entwicklungsröhre versehenen Kolben bis zum Kochen erhitzte, liess sich weder Kohlensäure noch Ammoniak daraus entwickeln, obgleich die Flüssigkeit durch das Erwärmen ihre tief blaue Farbe wieder angenommen hatte.

Da in den im Handel vorkommenden Lackmussorten etwas schwefelsaures Kali vorhanden ist, so schien es mir möglich und sogar wahrscheinlich, dass im Falle einer allmähligen Zersetzung dieses Salzes die Lackmustinctur gebleicht werden könne.

Von dem Vorhandensein, obgleich in geringer Quantität, des schwefelsauren Kali's in dem zu meinen Versuchen angewendeten Lackmus überzeugte ich mich auf folgende Weise.

Eine filtrirte, mit kochendem Wasser bereitete Lackmustinctur wurde mit einer concentrirten Auflösung von Chlorbarium versetzt, wodurch die Tinctur nach 24 Stunden beinahe gänzlich entfärbt erschien.

Der gewaschene Niederschlag war von tief blauer Farbe und verhielt sich zum Theil wie eine Verbindung des Lackmuspigments mit Baryt.

Um zu prüfen, ob schwefelsaurer Baryt darin enthalten, wurde der getrocknete Niederschlag, nachdem er in einem bedeckten Platintiegel geglüht, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure benetzt, wodurch sich Schwefelwasserstoffgas entwickelte; hieraus ergiebt sich, dass in dem Lackmus ein schwefelsaures Salz enthalten war. Ausserdem rauchte ich noch eine filtrirte Lackmustinctur bis zur Trockne ab und fand nun in dem geglühten und mit Wasser behandelten Rückstand, ausser dem basischen kohlensauren Kali und Chlorkalium, eine nicht unbedeutende Menge von schwefelsaurem Kali.

Die allmählige Zersetzung des schwefelsauren Kali's durch organische Substanzen und namentlich der daraus entstehende Schwefelwasserstoff dürfte deshalb wohl als nächste Veranlassung der Entfärbung der blauen Tinctur zu betrachten sein.

Indessen als ich bei fortgesetzten Versuchen in einer solchen von selbst entfärbten Lackmustinctur die Gegenwart von Schwefelwasserstoff nicht wahrnehmen konnte, weder dadurch, dass ich mit essigsaurem Blei benetztes und getrocknetes Papier in dieselbe tauchte, noch dadurch, dass ich die in einem Gefäss enthaltene und mit Bleipapier bedeckte Lackmustinctur erwärmte, indem in beiden Fällen das Papier keine schwarze Farbe annahm, wurde ich wieder schwankend in der Meinung, ob das Entfärben auch wirklich dem allmählig sich bildenden Schwefelwasserstoff zuzuschreiben sei. Da aber einige Tropfen hydrothionsaures Wasser, welche mit einer grossen Menge Lackmustinctur einige Tage, in einer damit ganz angefüllten Flasche verschlossen, aufbewahrt wurden, hinreichend sind, der Lackmustinctur die blaue Farbe zu nehmen, und da ich in einer auf diese Weise entfärbten Tinctur die Gegenwart des Schwefelwasserstoffes ebenfalls durch Bleipapier nicht wahrnehmen konnte, obgleich dieselbe, an die Luft gestellt, gleich wieder blau wurde, so glaubte ich hierdurch eine Bestätigung meiner Ansicht zu finden. Auf diess

Resultat mich stützend, zweifelte ich nun nicht mehr, dass die geringe Menge von Schwefelwasserstoff, welche sich durch die successive Zersetzung des in der Lackmustinctur enthaltenen schwefelsauren Kali's bildet, die Entfärbung des blauen Pigments einleite, dass dasselbe aber gleich nach seiner Bildung dadurch wieder zersetzt werde.

Aus diesem Grunde konnte nun auch der Schwefelwasserstoff nicht gefunden und nachgewiesen werden, weil er sich unmittelbar nach seiner Entstehung wieder zersetzt, indem er zur Desoxydirung und Entfärbung des blauen Pigments verwendet wird.

Das Desoxydiren oder Entfärben der Lackmustinctur vermittelst einiger Tropfen von hydrothionsaurem Wasser in gut verschlossenen Flaschen und das Oxydiren durch Ausstellen derselben an die Luft konnte ich mit der nämlichen Tinctur zu wiederholten Malen vornehmen, ohne dass dieselbe dadurch eine merkliche Veränderung zu erleiden schien.

Das Desoxydiren oder Entfärben des rothen in Wasser löslichen Stoffes aus dem Fernambukholz *(Bresilin)* kann ebenfalls durch hydrothionsaures Wasser in verschlossenen Gefässen schnell hervorgebracht werden; zum Bleichen der Hämatin-Auflösung aus Campechenholz wird indessen ein längerer Zeitraum erfordert, und in dem mit heissem Wasser bereiteten concentrirten Infusum der blauen Blumen vom Rittersporn *(Delphinium ajacis)* konnte ich, mit hydrothionsaurem Wasser vermengt, nach Verlauf von 14 Tagen keine merkliche Entfärbung hervorbringen. Obgleich nun, wie sich aus den angeführten Versuchen ergiebt, die Entfärbung der Tinctur durch Zersetzung des im Lackmus enthaltenen schwefelsauren Salzes hervorgebracht wird, so befindet sich dieses Salz doch nur in geringer Menge im Lackmus. Um zu sehen, ob durch eine grössere Quantität des Salzes die Entfärbung des Lackmus beschleunigt werden könne, theilte ich die Lackmustinctur in 3 Flaschen, welche damit ganz angefüllt und gut verschlossen waren, aber in der einen dieser Flüssigkeiten hatte ich eine geringe Menge von Gips und in der andern etwas Glaubersalz aufgelöst.

Als ich nach Verlauf von einem Monat die Flaschen, welche ruhig gestanden, wieder untersuchte, fand sich, dass die beiden Flüssigkeiten in den Flaschen, in welchen sich der Gips und

das Glaubersalz aufgelöst befanden, grösstentheils entfärbt waren, dass aber die reine Tinctur ihre blaue Farbe noch nicht verloren hatte; bei dieser letzteren erfolgte vielmehr die Entfärbung erst viel später.

Von der Einwirkung des Aethers auf den Indigo.

Zu wiederholten Malen hatte ich ganz zufällig wahrgenommen, dass, wenn man Aetherdämpfe in eine verdünnte schwefelsaure Indigoauflösung streichen lässt, dieselbe davon entfärbt wird.

Am sichersten geht diese Entfärbung von Statten, wenn man Aether in einem Kolben, welcher mit einer gekrümmten Röhre versehen ist, aufkocht, und dann den Kolben schnell abkühlt, so dass die Indigoauflösung, in welche die Röhre taucht, durch den Druck der Luft in den Kolben getrieben wird.

Als ich bei einer anderen Gelegenheit die Entfärbung der Indigo-Tinctur absichtlich bewirken wollte, konnte ich dieselbe nicht so schnell und vollständig wieder hervorbringen. Da ich nun zu diesem directen Versuch einen sehr reinen und noch einmal über Kali rectificirten Aether anwendete, mit demselben aber die Indigoauflösung nicht so leicht entfärben konnte, so kam ich auf den Gedanken, dass der früher von mir angewendete Aether fremde Substanzen, wie Weinöl und Aldehyd, enthalten habe, und glaubte deshalb, dass die Entfärbuug des Indigo's wohl einer dieser fremden Substanzen, mehr als dem Aether selbst, zugeschrieben werden dürfte.

Aus diesem Grunde fügte ich zu einer verdünnten Indigoauflösung in einer Flasche einige Tropfen Aldehyd, wobei ich bemerkte, dass die blaue Farbe nach einigen Tagen smaragdgrün wurde, dann in's Blassgrüne überging und zuletzt grösstentheils, wo nicht gänzlich entfärbt wurde, aber doch noch einen Stich in's Bräunliche behalten hatte. Da der von mir angewendete Aldehyd das nur einmal rectificirte Product der Destillation aus Schwefelsäure und Weingeist über Manganhyperoxyd war und folglich noch Alkohol enthielt, so bediente ich mich nun des Aldehyds, welcher aus seiner krystallinischen Verbindung mit Ammoniak abgeschieden worden war, und mit diesem reinen Aldehyd konnte ich eine verdünnte Indigotinctur, welche ich mit etwas Aldehyd in einer Flasche schüttelte, in

einigen Minuten gänzlich entfärben. Die blaue Auflösung war schwach strohgelb geworden und konnte durch Aufkochen, wodurch der Aldehyd verflüchtigt wurde, nicht wieder zu der ursprünglichen blauen Farbe zurückgeführt werden.

Eben so wenig kam die blaue Farbe wieder zum Vorschein, wenn ich die gelbliche Flüssigkeit unter Zusatz von Kali oder rothem Quecksilberoxyd aufkochte. Beim Abdampfen blieb eine braune humusartige Materie zurück.

Diese Entfärbung des Indigo's findet indessen nur dann statt, wenn er in Schwefelsäure aufgelöst und mit vielem Wasser verdünnt ist. Der mit Wasser fein abgeriebene Indigo lässt sich durch Aldehyd nicht entfärben.

Auch konnte ich in der wässerigen Lackmustinctur so wie in den geistigen Auflösungen der Cochenille und der Curcuma durch Aldehyd keine Farbenveränderung hervorbringen.

Es ergiebt sich folglich hieraus, dass die Entfärbung einer schwefelsauren Indigoauflösung durch heissen Aether wohl bewirkt werden kann, dass aber mit einer geringen Menge Aldehyd diese Entfärbung viel schneller bewirkt werden könne, und zwar ohne dass es nöthig wäre, dabei die Temperatur zu erhöhen.

LXVIII.

Ueber Veränderungen, welche die Reactionen gewisser Körper in Verbindung mit andern erleiden.

Von

Dr. BESCHERER.

Häufig ereignet es sich, dass die in den Handbüchern der Chemie als die vorzüglichsten Reagentien angepriesenen Substanzen uns entweder im Stiche lassen, oder ganz andere Erscheinungen hervorbringen als die erwarteten, ohne dass man im Stande ist, die Ursachen anzugeben, wodurch jener Mangel der Reaction oder diese Veränderung herbeigeführt wurde. Viele solche Abnormitäten sind durch die neueren Arbeiten der Chemiker erkannt worden, indessen bleibt in Bezug auf ihre Erklärung noch sehr viel zu untersuchen übrig. Macht nachfol-

gende Mittheilung auch nur geringe Ansprüche in dieser Hinsicht, so schien sie doch als ein Beitrag zur Kenntniss solcher abweichenden Erscheinungen wichtig genug, sie der Oeffentlichkeit zu übergeben, um erfahrene Chemiker zu veranlassen, die Ursachen der beobachteten Erscheinungen aufzusuchen.

Bei der Bereitung einer chemisch reinen Salpetersäure, die einer meiner Schüler unter meiner Aufsicht aus der käuflichen Salpetersäure durch Destillation über eine Legirung von Silber, Kupfer, Zink und Eisen, welche Zusammensetzung als verarbeitetes Silber vorkam, darstellte, welchen Weg ich als den kürzesten und billigsten hier mit anführe *), indem ich stets darnach bei vorsichtiger Destillation eine vollkommen reine Säure erhalten habe, wurden einzelne der in der Lösung befindlichen Metalle durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt.

Vorläufig bemerke ich, dass die spätere quantitative Analyse der in der Retorte zurückgebliebenen Flüssigkeit, nachdem das bereits gebildete Chlorsilber abgeschieden war, ergab, dass die aufgelösten Metalle in dem Verhältnisse von 69,4 Silber, 22,7 Kupfer, 7,3 Zink und 0,6 Eisen sich in derselben befanden. Ich schlug zur Trennung den bekannten Weg ein: fällte das Silber durch Salzsäure, das Kupfer durch Hydrothionsäure als Schwefelkupfer, welches letztere sodann in Salpetersäure aufgelöst und durch ätzendes Natron niedergeschlagen und der Nie-

*) Ich würde eine Anführung über Bereitung einer chemisch reinen Salpetersäure für überflüssig halten, hätte ich nicht ganz kürzlich in dem *Archiv für Pharmacie von Lindes* eine längst bekannte als die allein brauchbare mitgetheilt gefunden. Nach dieser Angabe soll sie nur allein durch Fällung mit salpetersaurem Silber und salpetersaurem Baryt und nachherige Destillation rein darzustellen sein. Mir erscheint die letztere überflüssig, weil bei einer Destillation der Salpetersäure über Silber auch die Schwefelsäure an das Silber gebunden wird, und als schwefelsaures Silber, sofern man die Destillation nicht bis zur Trockne fortsetzt, in der Retorte bleibt.

Nimmt man ein unreines Silber und übergiesst dieses in einer Retorte mit der zu reinigenden Säure, so wird man die sich bildende salpetrige Säure in dem vorgeschlagenen Gefäss, welches durch eine Welter'sche Röhre mit der Retorte wie gewöhnlich verbunden wird, zu Salpetersäure umändern und benutzen können, das rückständige Chlorsilber nach geschehener Destillation scheiden und reduciren, so wie das noch aufgelöste salpetersaure und schwefelsaure Silber auf dem bekannten Wege durch metallisches Kupfer fällen.

derschlag geglüht wurde. Die rückständige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschusse versetzt, um das Eisen vom Zink zu trennen. Der erhaltene Niederschlag ward auf's Neue in Salpetersäure gelöst, durch ätzendes Ammoniak gefällt und der Niederschlag geglüht. Die nach der Fällung des Eisens durch kohlensaures Ammoniak zurückgebliebene Flüssigkeit ward zur Trockne abgedampft, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, das Zink durch kohlensaures Kali gefällt und der Niederschlag geglüht.

Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit, welche eine Farbe zwischen Smaragd- und Spangrün zeigte, wurde mit so vielem destillirten Wasser versetzt, dass die Flüssigkeit nur einen schwachen Schein in's Grüne zeigte. Die verdünnte Lösung zeigte folgende Erscheinungen:

Aetzendes Ammoniak, im Ueberschusse zugesetzt, bewirkte eine Fällung des Eisens in bräunlich-grünen Flocken. Das Kupfer ward in der darüber stehenden Flüssigkeit durch eine Farbe, die zwischen Lasur- und Lavendelblau stand, angezeigt.

Blausaures Eisenkali zeigte das Eisen durch seine bekannte berlinerblaue Farbe an. Das Silber ward durch einen weissen Niederschlag angedeutet, ohne dass der geringste Schein von Roth das niedergeschlagene Kupfer zu erkennen gegeben hätte. Der weisse Niederschlag nahm bei längerem Stehen an der Luft eine schwärzlich-grüne Farbe an und gab mit Borax vor dem Löthrohre metallisches Silber, im Reductionsfeuer eine Perle, die erst farblos, später dunkelroth erschien, folglich erst jetzt das *dabei befindliche Kupfer* zu erkennen gab.

Schwefelblausaures Kali zeigte das Eisen durch eine Farbe, die zwischen Scharlach- und Morgenroth mitten inne stand, das Silber durch den bekannten weissen käsigen Niederschlag an. Dieser gab nach sorgfältigem Auswaschen vor dem Löthrohre mit Borax metallisches Silber, und im Reductionsfeuer eine Perle, die blaugrün erschien.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkte einen Niederschlag, der Silber und Kupfer vor dem Löthrohre zu erkennen gab.

Galläpfeltinctur bewirkte einen weissen Niederschlag, der erst nach einigen Tagen bläulich-schwarz erschien und vor dem Löthrohre sich nur als eisenhaltig herausstellte.

Kleesaures Kali liess die Auflösung anfangs klar, später bildete sich ein Niederschlag, der aschgrau erschien. Dieser Niederschlag gab vor dem Löthrohre mit Borax eine farblose Perle, die während des Flusses nur roth gefärbt erschien, folglich nur *eisenhaltig* sein konnte.

Phosphor, in die Auflösung gebracht, schied ein dunkel aschgraues Pulver ab, welches sich in mehreren eiszapfenartigen Fäden an den aufgehängten Phosphor anhing. Dieses Pulver gab vor dem Löthrohre mit Borax metallisches Silber und eine Perle, welche erst klar, beim Erkalten opalfarben erschien, folglich Silberoxyd enthielt.

Es ergaben sich also folgende Eigenthümlichkeiten:

a) In dem Niederschlage, den Silber und Kupfer mit blausaurem Eisenkali gegeben hatten, konnte das Kupfer durch die Farbe nicht wahrgenommen werden, nur durch Löthrohrversuche liess es sich erkennen.

b) Eine Auflösung, die Silber und Eisen enthielt und mit schwefelblausaurem Kali versetzt wurde, schied das Silber mit einem Gehalt von Eisen aus, der durch's Waschen nicht davon zu entfernen war.

c) Galläpfeltinctur kann in einer Auflösung von Eisen und Silber, worin die letztere noch lange nicht die 1000fache Verdünnung erreicht hat, gegen dieses unwirksam bleiben.

d) *Kleesaures Kali* zeigte sich, bei seiner sonst gerühmten Reaction gegen Silber, hier ganz unwirksam.

e) Endlich war der Phosphor nur gegen Silber, nicht gegen Kupfer wirksam.

LXIX.

Ueber die Corrosion des Zinns in gipshaltigem Wasser im Contact mit Kupfer.

Vom

Prof. HÜNEFELD,

in Greifswald.

Auffallend war es mir, dass einige grössere zinnerne Gefässe des hiesigen chemischen Instituts nach mehrmaligem Gebrauch ihre Glätte einbüssten und sehr viele kleine Vertiefungen erhielten, die ihre vollkommene Reinigung sehr erschwer-

ten, während die kleineren zinnernen Geräthschaften, die ich immer selbst reinigte, ihre glatte Oberfläche behielten. Endlich bemerkte ich die Ursache jenes Uebelstandes. Das Scheuermädchen gebrauchte zum Reinmachen einen verzinnten kupfernen Kessel, welcher schon mehrere zinnlose Stellen hatte; in diesem kochte sie die gebrauchten zinnernen Gefässe aus und liess sie in der Regel bis zum andern Tage darin liegen. Die Corrosionen zeigten sich deutlich unter den zahlreichen kleinen Stellen, wo sich ein weisses Pulver abgesetzt hatte. Das zum Reinmachen angewandte Wasser war ein kreide- und gipshaltiges Brunnenwasser (Seewasser ist durch den Gehalt an Chlorcalcium und Chlormagnesium noch schädlicher —), und eben die elektro-chemische Zerlegung des Gipses war der Grund der besagten Corrosion, wie noch folgende Versuche zeigten. Es wurde ein Stanniolstreifen für sich und in einem andern Gläschen ein solcher mit Kupfer in Berührung in jenes Wasser, und in einem anderen Falle in Gipswasser gestellt, das Wasser erhitzt und dann erkalten gelassen. Nach längerem Stehen zeigten sich an dem mit Kupfer combinirten Stanniolstreifen viele kleine schwärzliche Stellen, an dem Kupfer weissliche Häufchen; jene reagirten sauer, und das destillirte Wasser, mit welchem sie abgespritzt wurden, wurde durch Barytchlorid stark getrübt; diese reagirten basisch.

LXX.

Ueber Kürbiszucker.

Hr. Dr. Luedersdorff hat über die Gewinnung von Zukker aus Kürbissen Versuche angestellt, welche bewiesen haben, dass an eine Benutzung derselben zur Zuckerfabrication, wie schon der Geschmack dieser Früchte erwarten lässt, gar nicht zu denken ist. Sie lieferten keinen Zucker, sondern Salpeter.

LXXI.

Literarische Nachweisungen.

Ann. der Physik u. Chemie von Poggendorff. 1838. No. 10.

Vorläufige Anzeige von einer Untersuchung über das Verhalten des Acetons zum Platinchlorid. Von W. C. Zeise.

Ueber die Bereitung der Selensäure. Von H. Rose. (Durch Einwirkung von Chlor auf Selen unter wenig Wasser.)

Vorläufige Resultate einer Untersuchung der im Hohofenschacht sich bildenden Gase. Von R. Bunsen.

Angebliches Vorkommen des Titans im menschlichen Körper. Von R. F. Marchand.

Ueber den Idokras von Slatousk. Von F. Varrentrapp.

Vorläufige Notiz über die Isolirung des Aethyls. Von C. Löwig. (Durch Einwirkung von Kalium auf Chloräthyl.)

LXXII.

Modificationen, welche die Weinsäure und Traubensäure durch die Wärme erleiden.

Von

EDMUND FRÉMY.

(Annales de Chim. et de Phys. Août 1838. p. 353.)

Die Chemiker, welche in den letzten Zeiten die Wirkung der Wärme auf die organischen Säuren mit so viel Sorgfalt untersucht haben, beschäftigten sich vornehmlich mit den verschiedenen Producten, die durch ihre Zersetzung entstehen. Ich glaubte, dass es vielleicht nicht ohne Interesse sein könnte, die Modificationen zu untersuchen, welche die Säuren erleiden, ehe sie brenzliche Producte erzeugen.

Die Weinsäure, Traubensäure und Citronensäure, welche ich bis jetzt unter diesem Gesichtspuncte untersuchte, boten mir ganz merkwürdige Erscheinungen dar, und ich bin geneigt zu glauben, dass andere Säuren, denselben Einflüssen unterworfen, ähnliche Reactionen hervorbringen. Ich werde in dieser Abhandlung blos die Modificationen betrachten, welche die Weinsäure und Traubensäure erleiden, und später die mit der Citronensäure erhaltenen Resultate darlegen, welche bekanntlich in ihren Verbindungen bis jetzt unerklärliche Eigenthümlichkeiten zeigt. Braconnot war der Erste, welcher bemerkte, dass die Weinsäure, wenn man sie bis zu einem gewissen Grade erhitzt, eine eigenthümliche Veränderung erleidet, wodurch sie ihre charakteristischen Eigenschaften verliert, und dieser Chemiker sah nachher, dass die modificirte Weinsäure nach einer gewissen Zeit ihre vorigen Eigenschaften wieder annehmen könne.

Die Versuche, von denen ich zu sprechen habe, wurden in der Absicht angestellt, diese Modification zu untersuchen und zu erkennen, unter welchen Bedingungen und welchen Einflüssen sie sich erzeugt.

Ehe ich in die Details der von mir beobachteten Erscheinungen eingehe, glaube ich hier mit kurzen Worten die hauptsächlichsten Resultate, zu denen ich gelangte, angeben zu müssen. Die Reactionen, von denen ich zu reden habe, hängen dergestalt mit einander zusammen, dass ich unmöglich die einen verständlich machen könnte, ohne zugleich anzugeben, wie die anderen sich erzeugen.

Bis jetzt nahmen die Chemiker allgemein an, dass die krystallisirte Weinsäure durch $C_4 H_4 O_5 + H_2 O$ und ein neutrales weinsaures Salz im Allgemeinen durch $C_4 H_4 O_5 + MO$ dargestellt werde. Die von mir mit der Weinsäure angestellten Versuche erklären sich, glaube ich, leichter, wenn man die krystallisirte Weinsäure durch $C_8 H_8 O_{10} + 2(H_2 O)$, und ein neutrales weinsaures Salz durch $C_8 H_8 O_{10} + 2(MO)$ darstellt.

Ich weiss, dass diese Art, die Weinsäure darzustellen, mit den neuen Versuchen Liebig's und Dumas's übereinstimmt, welche eine Umwälzung in den Ansichten über die Zusammensetzung der organischen Säuren veranlasst haben. Ich will mich in dieser Abhandlung auf die Angabe der von mir beobachteten Thatsachen beschränken, die ich so sehr als möglich zu controliren mich bemühte und dabei mich jeder theoretischen Erklärung enthielt.

Wenn man Weinsäure mit gewissen Vorsichtsmaassregeln, die ich in der Folge angeben will, erhitzt, so verliert sie zuerst den vierten Theil des Wassers, welchen sie im krystallisirten Zustande enthielt, und man erhält eine neue Säure, die durch folgende Formel dargestellt werden muss: $C_8 H_8 O_{10} + 1\frac{1}{2}(H_2 O)$. Diese Säure unterscheidet sich von der Weinsäure durch alle ihre Eigenschaften, und verbindet sich, um neutrale Salze zu bilden, mit anderthalb Atomen Basis. Ich habe sie Tartralsäure genannt.

Erhitzt man die Tartralsäure, so verliert sie noch mehr Wasser und wandelt sich in eine Säure um, die zur Formel $C_8 H_8 O_{10} + H_2 O$ hat. Die mit dieser Säure gebildeten neutralen Salze enthalten nur 1 Atom Basis. Diese zweite Säure wurde Tartrelsäure genannt.

Erhitzt man endlich die Tartrelsäure noch mehr, so verliert sie ihr ganzes Wasser und wandelt sich in $C_8 H_8 O_{10}$ um, d. h. in wasserfreie Weinsäure.

Man kann die Tartralsäure als eine Verbindung der Weinsäure mit Tartrelsäure sich denken.

Nach Aufstellung dieser Thatsachen will ich sogleich die Eigenschaften der Tartralsäure angeben.

Tartralsäure.

Als ich die auf einander folgenden Modificationen der Weinsäure zu untersuchen anfing, musste ich zuerst mich davon in

Kenntniss setzen, bei welcher Temperatur sie sich erzeugten. Ich überzeugte mich, dass sie im Allgemeinen alle bei derselben Temperatur bewirkt würden, aber zu verschiedenen Zeitpuncten, d. h., dass man, wenn sie ungefähr eine Temperatur von 200° erreicht hat, welche erforderlich ist, um die Weinsäure zum Schmelzen zu bringen, diese Temperatur constant erhalten muss, und dass man nur durch Verlängerung derselben die erwähnten Modificationen nach einander eintreten sehen kann.

Im Allgemeinen arbeitete ich blos mit einigen Grammen Weinsäure. Es ist von Wichtigkeit, keine zu grosse Menge Säure zu nehmen, weil alsdann die Operation langwierig wird, die Modificationen nicht mehr so gesondert sein und die Producte sich sehr merklich verändern würden. Man kann in einer Glasretorte oder noch besser in einer Porcellanschale, die man in ein Oelbad bringt, arbeiten. Bei einer Schale kann man die Oberflächen leichter verändern. Ist die Weinsäure auf eine Temperatur von ungefähr 200° gebracht, so fängt sie an zu schmelzen, nachher verliert sie sehr merkliche Mengen Wasser, welche zuweilen von sauren Dämpfen begleitet werden, besonders wenn die Operation etwas zu schnell geleitet wurde. Hält man damit an, wenn die Masse sich noch nicht gefärbt hat, so lässt sich leicht darthun, dass die Weinsäure modificirt ist, denn sie ist zerfliesslich geworden und zeigt ganz verschiedene chemische Eigenschaften.

Ich glaubte mich durch eine Analyse überzeugen zu müssen, dass die so bereitete Säure nur durch den Wassergehalt sich von der Weinsäure unterscheidet. Ich führe diese Analyse nur an, weil sie dazu diente, mich hinsichtlich der Modificationen der Weinsäure auf den rechten Weg zu bringen. Die von mir analysirte Substanz konnte offenbar nicht ganz rein sein, sie musste mir aber doch wenigstens zeigen, welchen Körper die Weinsäure durch die Hitze verloren hatte.

Substanz 0,249.
Wasser 0,088
Kohlensäure 0,307.

	In 100 Th.	Atome.		Theorie.
C	34,09	C_8	C	33,75
H	3,92	H_{11}	H	3,65
O	61,99	$O_{11,5}$	O	62,60
	100,00.			100,00.

Zufolge dieser Analyse sieht man also, dass die von mir durch die Formel $C_8 H_8 O_{10} + 2(H_2 O)$ dargestellte Weinsäure ein halbes Atom Wasser verloren und sich in $C_8 H_8 O_{10} + 1\frac{1}{2}(H_2 O)$ umgewandelt hat.

Ich hatte mich überzeugt, dass die analysirte Säure fast rein war und das sie keine Spuren von Tartrelsäure enthielt.

Uebrigens bot diese Analyse einige Schwierigkeiten dar, welche besondere Vorsichtsmaassregeln erforderten. Die direct erhaltene Tartralsäure ist ausserordentlich zerfliesslich. Es würde unmöglich gewesen sein, sie zu wiegen, und noch mehr, sie zu pulvern, ohne dass sie Feuchtigkeit angezogen hätte. Zuerst tarirte ich ein Bleiblättchen, auf das ich nachher die zur Analyse erforderliche Menge Tartralsäure brachte. Ich wickelte sie fest in das Blättchen ein und konnte alsdann das Gewicht bestimmen, ohne dass sie aus der Luft Feuchtigkeit anzog. Ich brachte nachher das Päckchen in die Verbrennungsröhre. Beim Erhitzen kam das Blei zum Flusse, die geschmolzene Säure zog sich n das Kupferoxyd und die Analyse hatte ihren regelmässigen Verlauf.

Die eben angeführte Analyse hatte mir schon den Beweis geliefert, dass die Tartralsäure sich von der Weinsäure durch eine gewisse Menge Wasser unterscheidet. Alle ihre Eigenschaften thaten mir es auf eine zuverlässige Weise dar. Ich musste aber zur Untersuchung ihrer Reactionen mich nach einem Mittel umsehen, sie zu reinigen, d. h. sie von der darin enthaltenen Weinsäure zu befreien.

Bekanntlich bildet die Weinsäure mit Kalk, Baryt, Strontian Salze, die im Wasser ziemlich unlöslich sind, während die Tartralsäure, wie ich fand, mit diesen verschiedenen Basen im Wasser lösliche Salze giebt. Wenn man daher die durch die Wirkung der Hitze auf die Weinsäure entstehende Masse, welche aus einem Gemenge von Weinsäure und Tartralsäure besteht, mit kohlensaurem Baryt behandelt, so erzeugt man unlöslichen weinsauren Baryt, ferner tartralsauren Baryt, der sehr löslich ist. Zersetzt man alsdann den tartralsauren Baryt durch Schwefelsäure, unter Anwendung der in solchen Fällen gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln, so erhält man eine Auflösung reiner Tartralsäure.

Man könnte eben so löslichen tartralsauren Kalk durch Oxalsäure zersetzen. Aber in diesem Falle löst sich der oxalsaure Kalk in geringer Menge in der Tartralsäure auf und fällt nur sehr langsam beim Umrühren nieder.

Die auf diese Weise bereitete Tartralsäure besitzt folgende Eigenschaften. Ihre wässerige Auflösung ist stark sauer, jedoch weniger als die der Weinsäure. Die Säure ist sehr zerfliesslich und krystallisirt nicht, ist in Alkohol löslich, bildet mit Kali, Natron, Ammoniak in Wasser sehr lösliche Salze. Die tartralsauren Salze des Kalkes, Baryts und Strontians sind ebenfalls in Wasser löslich. Im Allgemeinen lassen sich alle diese Salze aus ihrer wässerigen Auflösung durch Alkohol fällen.

Die direct erhaltene Tartralsäure kann man, so lange man will, aufbewahren, wenn sie nicht in Wasser aufgelöst ist. Kommt sie aber mit dieser Flüssigkeit zusammen, so verbindet sie sich sogleich mit ihr und wandelt sich in Weinsäure um. Diese Reaction lässt sich sehr leicht durch blosse Betrachtung folgender Formeln begreifen: Die Tartralsäure wurde dargestellt durch $C_8 H_8 O_{10} + 1\frac{1}{2}(H_2 O)$. Sie muss daher, wenn sie sich mit einem halben Atom Wasser verbindet, sich umwandeln in $C_8 H_8 O_{10} + 2(H_2 O)$, d. h. in krystallisirte Weinsäure.

Wenn diese Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, so erfordert sie, um vollständig zu sein, eine ziemlich lange Zeit, sie wird aber schneller bewirkt, wenn man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt.

Um die Zusammensetzung der Tartralsäure in den Salzen zu erhalten, analysirte ich ein Bleisalz, bei dessen Bereitung Vorsichtsmaassregeln angewendet werden mussten, die ich sogleich erwähnen will.

1) Salz 0,385.

Organische Substanz	0,175
Wasser	0,050
Kohlensäure	0,233.

Zusammensetzung dieses Salzes in 100 Theilen:

Bleioxyd	54,55
Wasserstoff	1,44
Kohlenstoff	16,74
Sauerstoff	27,27
	100,00.

Hieraus folgt, dass die in diesem Salze enthaltene organische Substanz besteht aus:

		Atome.		Theorie.
C	36,8	C_8	C	36,81
H	3,17	H_8	H	3,01
O	60,02	O_{10}	O	60,18
	100,00.			100,00.

2) Salz 0,610.

Gebundene Säure	0,289
Wasser	0,79
Kohlensäure	0,384.

Hieraus ergiebt sich in 100 Theilen:

Bleioxyd	52,61
Wasserstoff	1,43
Kohlenstoff	17,40
Sauerstoff	28,56
	100,00.

Die in dem Salze enthaltene organische Substanz besteht also aus:

C	36,73
H	3,03
O	60,24
	100,00.

Man sieht also, dass die Tartralsäure in den Salzen genau dieselbe Zusammensetzung wie die Weinsäure hat. Es besteht aber zwischen diesen beiden Säuren ein Hauptunterschied. Denn die eine, die Weinsäure, verbindet sich mit 2 Atomen Basis zu neutralen Salzen, und die andere, die Tartralsäure, verbindet sich nur mit anderthalb Atomen Basis. Diess werden die Sättigungscapacitäten der tartralsauren Salze des Kalkes und Baryts beweisen.

Tartralsaure Salze des Kalkes.

1) Kalksalz	0,475
schwefelsaurer Kalk	0,266
Kalk	0,110
Säure	0,365.

Diess giebt 23,1 p.C. Kalk.

2) Kalksalz	0,219
schwefelsaurer Kalk	0,121
Kalk	0,050
Säure	0,169.

Hieraus ergeben sich 22,8 p.C. Kalk.

3) Kalksalz	0,2620
Kalk	0,0598
Säure	0,2022.

Hieraus ergeben sich 22,8 p.C. Kalk.

Stellt man den tartralsauren Kalk durch das Atom Tartralsäure $C_8 H_8 O_{10}$, anderthalb Atome Kalk und anderthalb Atome Wasser dar, so giebt die Theorie 22,60 p.C. Kalk.

Tartralsaure Salze des Baryts.

1) Barytsalz	0,361
schwefelsaurer Baryt	0,240
Baryt	0,157
Säure	0,204.

Diess giebt 43,5 p.C. Baryt.

Drückt man die Zusammensetzung des tartralsauren Baryts durch 1 Atom Tartralsäure, anderthalb Atome Baryt und anderthalb Atome Wasser aus, so giebt die Theorie 43,9 p.C. Baryt.

Man wird sich vielleicht wundern, dass ich hier nicht die Sättigungscapacitäten anderer Salze, wie des tartralsauren Kali's, Natrons, Bleies und Silbers angebe. Indessen muss ich bekennen, dass ich viel Zeit damit verbracht habe, diese Salze in einem constanten Zustande zu erhalten, und dass ich niemals dazu gelangen konnte. Man wird selbst sogleich sehen, dass die Reinigung dieser Salze ganz unmöglich ist, und dass die Mittel, die man zu ihrer Reinigung anwenden könnte, sie gerade verändern würden.

Aus den angeführten Sättigungscapacitäten ergiebt sich, dass ein tartralsaures Salz auf eine allgemeine Weise durch $C_8 H_8 O_{10} + 1\frac{1}{2} MO$ dargestellt werden muss. Das Kalk- und Barytsalz enthalten ausserdem anderthalb Atome Wasser, was aber nicht als chemisch gebundenes betrachtet werden darf. Denn bekanntlich halten im Allgemeinen die mit den organischen Säuren gebildeten Kalk- und Barytsalze immer alles Wasser zurück, womit die Säure im freien Zustande verbunden ist. Uebrigens beweist die angeführte Analyse des Bleisalzes vollkommen, dass dieses Wasser durch gewisse Basen ausgetrieben werden kann.

Vergleicht man die Zusammensetzung eines tartralsauren Salzes mit der eines weinsauren, so lässt sich die Art von Veränderung leicht begreifen, welche die tartralsauren Salze im

Wasser erleiden können. Ich will den löslichen tartralsauren Kalk zum Beispiel nehmen.

Die wässerige Auflösung, welche anfangs vollkommen durchsichtig ist und sich gegen das Lackmuspapier ganz neutral verhält, trübt sich sogleich, setzt nach einigen Stunden körnige Krystalle von weinsaurem Kalk ab und wird stark sauer. Uebrigens kann man diese Zersetzung durch eine Formel darstellen. Ich will 4 Atome tartralsauren Kalk nehmen, um Brüche zu vermeiden.

$$C_{32}H_{32}O_{40} + 6(CaO) + H_4O_2 = C_{24}H_{25}O_{30} + 6(CaO) + C_8H_8O_{10} + H_4O_2.$$

Man sieht also, dass 4 Atome tartralsaurer Kalk, wenn sie auf eine gewisse Menge Wasser reagiren, sich in 3 Atome weinsauren Kalk und 1 Atom freie Weinsäure umwandeln. Man kann diese Zersetzung dadurch sehr schnell bewirken, dass man die Flüssigkeit zum Sieden bringt.

Alle tartralsauren Salze erleiden von Seiten des Wassers eine analoge Zersetzung. So zersetzt sich z. B. das tartralsaure Bleioxyd, welches man durch doppelte Zersetzung bereitet und auf einem Filter wäscht, mit der Zeit in gewöhnliches weinsaures Bleioxyd. Das siedende Wasser äussert bei allen diesen Erscheinungen eine weit schnellere Wirkung als das kalte.

Es ist auch sehr interessant, die Wirkung der Basen auf die tartralsauren Salze bei Bereitung der Salze kennen zu lernen, denn durch sie wird in sehr kurzer Zeit ein tartralsaures in ein weinsaures Salz umgewandelt. Uebrigens lässt sich diess sehr gut begreifen, weil bekanntlich die Salze nur durch die Menge der in ihnen enthaltenen Basen sich unterscheiden.

Von dieser Art sind fast alle Reactionen der tartralsauren Salze. Man wird jetzt, glaube ich, alle Schwierigkeit begreifen, denen ich bei Bereitung constanter Salze begegnete.

Um diese Salze durch doppelte Zersetzung zu erhalten, beginnt man immer damit, krystallisirte Verbindungen darzustellen. Ich habe aber schon vorher erwähnt, dass in dem Falle, womit ich mich beschäftigte, es unmöglich war, die Salze mit Wasser zusammenzubringen, denn sie verändern sich sogleich und der Alkohol löst sie nicht auf.

Ich versuchte oft, tartralsaures Bleioxyd durch doppelte Zersetzung zu erhalten, indem ich zuerst Tartralsäure mit Kali

oder Ammoniak vollkommen sättigte, nachher die Flüssigkeit durch essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd fällte. Aber in diesem Falle hielt das gefällte unlösliche Salz immer ziemlich beträchtliche Mengen des angewendeten löslichen tartralsauren Salzes zurück.

Es blieb mir nur ein einziges Mittel übrig, um tartralsaures Bleioxyd zu bereiten, nämlich freie Säure durch salpetersaures Bleioxyd zu fällen. Dieses Verfahren wendete ich auch bei Bereitung der Salze an, deren ich mich bediente, um die Zusammensetzung der Tartralsäure in den Salzen zu bestimmen. Diese Salze enthielten fast immer einen geringen Ueberschuss von Säure, d. h. eine geringe Menge weinsaures Bleioxyd. Ich konnte sie aber nicht zur Bestimmung des Atomgewichts der Säure gebrauchen, wenigstens müsste ihre Analyse die Zusammensetzung der wasserfreien Säure geben.

Wenn das Bleisalz auf diese Weise gefällt ist, muss man es auf einem Filter waschen und das Auswaschen so sehr als möglich beschleunigen. Man hört damit auf, sobald die Reagentien in dem Waschwasser kein Bleisalz mehr anzeigen. Man begreift leicht, dass, wenn das Bleisalz allzu lange gewaschen wird, es sich endlich ganz in weinsaures Bleioxyd zersetzt. Ich machte die Beobachtung, dass ein Bleisalz, das 24 Stunden mit kaltem Wasser gewaschen worden war, sich ganz in weinsaures umgewandelt hatte. Dieses Salz, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, gab eine Säure, welche alle Reactionen der Weinsäure zeigte. Man muss auch vermeiden, warmes Wasser zum Waschen des Bleisalzes zu gebrauchen, weil sonst seine Zersetzung mit noch grösserer Geschwindigkeit erfolgen würde. Ich fand, dass im Allgemeinen die Bereitung eines Bleisalzes nicht länger als 10 bis 15 Minuten dauern darf. Wenn das Salz gehörig gewaschen ist, trocknet man es so gut als möglich zwischen doppeltem Papiere und bringt es nachher unter den Recipienten der Luftpumpe.

Die Bereitung der tartralsauren Salze des Kalkes und Baryts bot mir weit weniger Schwierigkeiten dar. Wir haben auch bereits gesehen, dass diese Salze mir zur Bestimmung des Atomgewichts der Tartralsäure gedient haben. Ich bereitete sie immer durch Behandlung der Säure mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Baryt oder Kalk. Da in diesem Falle das im Ue-

berschusse angewendete kohlensaure Salz unlöslich war, so konnte es nicht auf das Salz reagiren und es in weinsaures umwandeln, wie diess bei den isolirten Basen der Fall gewesen sein würde. Da die tartralsauren Salze in Wasser löslich sind, so war mir es dadurch möglich, sie von den weinsauren, welche unlöslich sind, abzuscheiden. Da ihre Bereitung nur einige Minuten erforderte, so konnte ich sie sogleich durch Alkohol fällen und sie folglich dem Einflusse des Wassers entziehen. Als endlich die Salze mit den angegebenen Vorsichtsmaassregeln bereitet waren, so zeigten sie sich immer in einem constanten Zustande. Vielleicht bin ich bei der Angabe der Bereitung der tartralsauren Salze etwas zu weitläuftig gewesen, ich glaubte aber, alle Schwierigkeiten aufführen zu müssen, auf die ich bei Bestimmung des Atomgewichts der Tartralsäure und bei dem besondern Falle, mit dem ich mich beschäftigte, stiess, denn gerade diese Bestimmung war der wichtige Punct, welcher einer Auflösung bedurfte. Indem ich hier in wenige Worte alles das zusammenfasse, was ich über die Tartralsäure gesagt habe, mache ich darauf aufmerksam, dass die Weinsäure einen Theil ihres chemisch gebundenen Wassers in der Hitze verliert, und dass daraus ein momentanes Gleichgewicht zwischen der wasserfreien Säure und dem ihr gebliebenen Wasser entstand. Dieses Gleichgewicht ist nicht von Dauer, sie strebt immer in den Zustand der Weinsäure zurückzukehren. Gerade dieser Zustand des Ueberganges war schwierig zu bestimmen. Sobald man diese Säure erhalten und mit einer Basis zusammengebracht hat, so muss sie, zufolge aller, vornehmlich aber von Graham angestellter Beobachtungen, eine dem darin in isolirtem Zustande enthaltenen Wasser gleiche Menge Basis aufnehmen und folglich eigenthümliche Salze bilden.

Es entsteht jetzt die Frage, ob man diese Säure und diese Salze als von der Weinsäure und den weinsauren Salzen wesentlich verschieden betrachten soll. Ich meines Theils glaube, dass immer wasserfreie Weinsäure in die Salze eingeht, dass sie sich aber darin in einem eigenthümlichen Zustande *) befindet.

*) Ich glaubte, besonderer Namen mich bedienen zu müssen, um die auf einander folgenden Modificationen der Weinsäure zu be-

Ich werde jetzt sogleich zu der folgenden Modification, die ich Tartrelsäure nannte, übergehen.

Diese Säure wird erhalten, wenn man Tartralsäure anhaltend bis zu einer Temperatur von ungefähr 180° erhitzt. Sie verliert dabei noch mehr Wasser und wandelt sich in Tartrelsäure um, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_8 H_8 O_{10} + H_2O$ dargestellt wird. Man wird sich erinnern, dass die Tartralsäure durch $C_8 H_8 O_{10} + 1\frac{1}{2}(H_2 O)$ dargestellt wurde. Man sieht also, dass sie durch die Wirkung der Hitze ein halbes Atom Wasser verloren hat. Die Tartrelsäure zeigt folgende Eigenschaften, wenn sie durch directe Wirkung der Hitze auf die Weinsäure erhalten wird.

Tartrelsäure.

Sie ist etwas gefärbt, in Wasser und Alkohol löslich, zerfliesslich, aber weit weniger als die Tartralsäure, hat einen sauren Geschmack und krystallisirt nicht.

Ich wollte mich durch eine directe Analyse überzeugen, dass diese Säure sich durch den Wassergehalt von der Tartralsäure unterscheidet. Die bereits bei der Analyse der Tartralsäure angegebenen Schwierigkeiten zeigten sich von Neuem bei der Analyse der Tartrelsäure.

Es war mir auch unmöglich, meine Säure mit Wasser zu reinigen, weil sie sich sogleich darin verändert. Ich musste sie daher so analysiren, wie sie sich in der Retorte bildete, mir jedoch alle Mühe geben, keine Tartralsäure zurückzulassen. Ich musste auch zu verhüten suchen, dass die Säure nicht mit wasserfreier Weinsäure gemengt sei. Die von mir analysirte Säure wurde sehr langsam bei einer mässigen Hitze bereitet, und ich überzeugte mich durch bestimmte Charaktere, dass diese Säure so rein war, als ihre Bereitungsart es nur immer gestattete.

Angewandte Substanz 0,328.

---

zeichnen und nicht diejenigen zu gebrauchen, deren man sich gewöhnlich zur Benennung der durch die Hitze erzeugten Säuren bedient, weil ich glaubte, dass die hier untersuchten Körper noch keine brenzlichen Producte oder Zersetzungsproducte wären. Auch bin ich der Meinung, dass die angenommenen Namen den Vortheil darbieten, die Ordnung anzugeben, in der die Modificationen hervorgebracht werden.

Wasser	0,110
Kohlensäure	0,410.

In 100 Theilen.		Atome.	Theorie.	
C	34,56	C_8	C	34,46
H	3,72	H_{10}	H	3,51
O	61,72	O_{11}	O	62,03
	100,00.			100,00.

Ich bestimmte die Zusammensetzung der wasserfreien Tartrelsäure, indem ich durch Fällen bereitete Bleisalze analysirte.

Angewandtes Salz	0,518.
Gebundene Säure	0,275
Wasser	0,085
Kohlensäure	0,365.

Wenn man nach diesen Zahlen die Zusammensetzung des Salzes in 100 Theilen darstellt, so erhält man folgende Zahlen:

Bleioxyd	46,91
Wasserstoff	1,82
Kohlenstoff	19,48
Sauerstoff	31,79
	100,00.

Die in diesem Salze enthaltene organische Substanz hat also folgende Zusammensetzung:

		Atome.	Theorie.
C	36,69	C_8	36,81
H	3,43	H_8	3,01
O	59,88	O_{10}	60,18
	100,00.		100,00.

Man sieht also, dass es noch wasserfreie Weinsäure ist, welche in die Salze eingeht. Die Tartralsäure weicht aber von der Weinsäure darin ab, dass sie, um neutrale Salze zu bilden, nur 1 Atom Basis aufnimmt. Diess werden übrigens die Sättigungscapacitäten beweisen.

Kalksalze.

1) Kalksalz	0,196
Kalk	0,034
Säure	0,162.

Diess giebt 17,34 p.C. Kalk.

2) Kalksalz	0,302
Kalk	0,053
Säure	0,249.

Hieraus ergeben sich 17,5 p.C. Kalk.

Wenn man den tartrelsauren Kalk durch $C_8 H_8 O_{10} + CaO$ darstellt, so würde die Theorie 17,71 p.C. Kalk geben.

Barytsalze.

1) Barytsalz	0,147
Baryt	0,053
Säure	0,094.

Diess giebt 36,05 p. C. Baryt.

2) Barytsalz	0,310
Baryt	0,114
Säure	0,196.

Woraus sich 36,7 p. C. Baryt ergeben.

Giebt man dem tartrelsauren Baryt folgende Formel: $C_8 H_8 O_{10} + BaO$, so fordert die Theorie 36,6 p. C. Baryt.

Bei der Zusammensetzung dieser Salze ist das merkwürdig, dass die Kalk- und Barytsalze wasserfrei sein würden. Es ist sehr unangenehm, dass die unmittelbare Analyse dieser Salze durch das Kupferoxyd keine zuverlässigen Resultate giebt. Denn in diesem Falle würde ich gewünscht haben, die Sättigungscapacitäten durch unmittelbare Analysen zu controliren. Aber die Analysen, welche ich zu diesem Zwecke versuchte, sind weit entfernt, befriedigende Resultate zu geben. Wenn übrigens die tartrelsauren Salze 1 Atom Wasser enthalten hätten, wie man hätte erwarten können, so würden sie mit den doppelt-weinsauren isomerisch gewesen sein.

Geht man von der Zusammensetzung der Tartrelsäure aus, so sind die Reactionen sehr leicht zu begreifen, die sie durch das Wasser erleidet. Wenn man eine wässerige Auflösung dieser Säure macht, so kann man alle die Eigenschaften bemerken, welche keine Verwechselung mit der Tartralsäure gestatten. Behandelt man sie z. B. mit Auflösungen von essigsaurem Kalk oder Baryt, so bilden sich unlösliche tartrelsaure Salze, welche in Gestalt von Syrup gefällt werden. Man wird sich erinnern, dass die entsprechenden tartralsauren Salze dagegen in Wasser löslich waren. Wenn man aber die wässerige Auflösung der Tartrelsäure einige Zeit sich selbst überlässt, so verliert sie endlich ihre Eigenschaften und wandelt sich, indem sie den Zwischenzustand der Tartralsäure durchläuft, ganz in Weinsäure um.

Diese Modificationen, welche gewissermaassen sich voraussehen liessen, weil ich gesagt habe, dass die Tartrelsäure sich von den vorhergehenden Säuren nur durch den Wassergehalt

unterscheidet, erfolgen bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller jedoch, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden bringt.

Eben so wird man begreifen, dass die tartrelsauren Salze durch die Wirkung des Wassers sich zuerst in tartralsaure, nachher in weinsaure Salze umwandeln müssen. In diesem Falle erzeugt sich wieder Weinsäure, welche im Wasser aufgelöst bleibt.

Man kann die endliche Zersetzung, welche diese Salze im Wasser erleiden, durch folgende Formel darstellen:

$$\underbrace{C_{16}H_{10}O_{20} + 2MO}_{\text{2 At. tartrelsaures Salz.}} = \underbrace{C_8H_8O_{10} + 2MO}_{\text{1 At. weinsaures Salz.}} + \underbrace{C_8H_8O_{10} + 2(H_2O)}_{\text{Weinsäure.}}$$

Ich brauche nicht bei allen diesen Zersetzungen zu verweilen, welche immer unter denselben Bedingungen und vermittelst derselben Agentien erfolgen. Ich will hier blos erwähnen, dass die Tartrelsäure und die tartrelsauren Salze mir weit weniger stabil zu sein schienen als die tartralsauren Salze und die Tartralsäure.

Die tartrelsauren Salze des Kali's, Natrons, Ammoniaks sind im Wasser löslich, der Alkohol kann sie aber aus ihrer Auflösung fällen.

Die vollständige Untersuchung der tartrelsauren Salze scheint mir ganz unmöglich. Denn aus dem Vorhergehenden erhellt, dass sie nur in so fern beständig sind, als man sie vor der Wirkung des Wassers bewahrt, welches sogleich auf sie reagirt und sie modificirt. Es geht blos aus den von mir mit diesen Salzen angestellten Versuchen hervor, dass die Tartrelsäure eine grosse Neigung hat, veränderliche und nicht sehr bestimmte saure Salze zu bilden. Diess lässt glauben, dass, wenn man auf diese Weise nach und nach einer Säure das chemisch gebundene Wasser entzieht, das gewissermaassen dazu bestimmt scheint, das Maass der Sättigungscapacität einer Säure anzugeben, sie zugleich die Eigenschaft verliert, eben so constante Salze zu bilden.

Die Wirkung der Wärme auf die Weinsäure beschränkt sich nicht auf die Erzeugung der Tartrelsäure. Wenn man immer fortfährt, die Säure bei einer 180° nicht übersteigenden Temperatur zu erhitzen, so erkennt man sogleich, dass das Aus-

sehen der Substanz sich merklich verändert. Sie bläht sich auf und wird unschmelzbar. Bringt man sie mit Wasser zusammen, so ist sie, während sie anfangs zerfliesslich war, nun in Wasser unlöslich geworden und bildet mit demselben eine Gallerte. Man kann alsdann die unlösliche Substanz mit viel Wasser waschen, um sie von dem darin enthaltenen Ueberschusse von Tartrelsäure zu befreien, oder sie stark zusammendrücken, um ihr durch mechanische Mittel so viel Wasser als möglich zu entziehen, und bringt sie dann unter den Recipienten der Luftpumpe. Der auf diese Weise erhaltene Körper ist nichts anderes als wasserfreie Weinsäure, welche folgende Eigenschaften besitzt.

Wasserfreie Weinsäure.

Die wasserfreie Weinsäure ist, wenn sie mit Sorgfalt bereitet wurde, weiss, sie hat aber zuweilen eine etwas gelbliche Farbe. Um diese Säure ohne merkliche Färbung zu bereiten, muss man einige Vorsichtsmaassregeln beobachten, welche mir die Erfahrung gelehrt hat.

Ich habe vorher erwähnt, dass die wasserfreie Weinsäure zu ihrer Entstehung eine Temperatur von ungefähr 180° erfordere. Wenn man aber wasserfreie Weinsäure erhalten hat und sie einige Zeit bei dieser Temperatur erhält, so färbt sie sich und verändert sich sehr merklich. Es würden also, wenn die Bereitung der wasserfreien Weinsäure zu lange dauerte, die zuerst entstandenen Theile schon vor dem Ende der Operation verändert sein. Es ist daher von Wichtigkeit, um reine wasserfreie Weinsäure zu erhalten, die Operation mit Geschwindigkeit vorzunehmen, was im Allgemeinen im Oelbade sehr schwierig sein würde.

Ich bereite gewöhnlich die wasserfreie Weinsäure, indem ich in eine Porcellanschale 15 bis 20 Grammen gepulverte Weinsäure bringe und das Ganze auf einen kleinen Ofen setze, in dem sich einige glühende Kohlen befinden. Die Säure schmilzt zuerst, durchläuft sodann mit Geschwindigkeit die verschiedenen bereits erwähnten Abstufungen und erzeugt endlich eine sehr aufgeblähte weisse Masse, welche nichts anderes als wasserfreie Weinsäure ist. Die Operation darf nicht länger als 4 bis 5 Minuten dauern. Ich löse dann die Masse von der Schale

ab, bringe sie in ein kleines Oelbad von Gay-Lussac und erhitze sie einige Augenblicke bei einer Temperatur von ungefähr 150°.

Ich machte die Bemerkung, dass die wasserfreie Weinsäure, wenn sie auf diese Weise einige Zeit erhitzt wurde, mit Wasser keine Gallerte mehr bildet und sich leichter waschen lässt. Ich drücke die Masse zusammen, wenn das Waschwasser nicht mehr sauer ist, nachher bringe ich sie unter den Recipienten der Luftpumpe. Ich musste mich in Acht nehmen, diese Säure sogleich in dem Trockenofen zu trocknen; denn das Wasser, das sie zurückhält, würde unter dem Einflusse einer hohen Temperatur auf sie wirken und sich allmählig mit ihr verbinden. Ich habe gefunden, dass die schnell unter dem Recipienten einer guten Luftpumpe getrocknete Säure sich niemals veränderte. Denn angenommen, dass das Wasser sich mit ihr verbunden habe, so würde es dieselbe in Tartrelsäure, die in Wasser löslich ist, umgewandelt haben, und ich habe mich vielmal überzeugt, dass die unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknete wasserfreie Weinsäure bei ihrer Behandlung mit Wasser nichts Lösliches giebt. Man muss jedoch die Vorsichtsmaassregel gebrauchen, die Säure erst dann unter den Recipienten der Luftpumpe zu bringen, nachdem sie zwischen doppeltem Fliesspapier stark getrocknet worden war. Denn wenn man ihr zu viel Wasser lässt, so würde das Trocknen im luftleeren Raume nur langsam erfolgen, und es könnte sich dann ein wenig Tartralsäure bilden.

Die so gereinigte wasserfreie Weinsäure ist in Wasser, in Alkohol und Aether unlöslich. Sie hat einen sehr schwach sauren Geschmack. Wenn man sie mehrere Stunden mit Wasser zusammenlässt, so verändert sie sich sogleich und wandelt sich nach und nach in Tartrelsäure, Tartralsäure und Weinsäure um. Diese Modificationen erfolgen in kochendem Wasser schnell. Ich erwähnte kurz vorher, dass der Alkohol sie nicht auflöse. Man könnte daher glauben, dass es bei Bereitung dieser Säure vortheilhaft sein würde, um die Anwendung von Wasser zu vermeiden, Alkohol zu gebrauchen, um sie von der zurückgehaltenen Tartrelsäure zu befreien. Ich bemerkte jedoch, dass die wasserfreie Säure in diesem Falle immer Spu-

ren von Alkohol zurückhielt, welche das Trocknen ihr nicht entziehen konnte, ohne sie zu verändern.

Die wasserfreie Weinsäure gab folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.
Angewandte Substanz	0,337	0,371	0,501	0,392	0,339
Wasser	0,100	0,104	0,146	ging verloren	0,110
Kohlensäure	0,455	0,497	0,674	0,522	0,451

	1.	2.	3.	4.	5.	Atome.	Theorie.
C	37,3	37,04	37,19	36,9	36,78	C_8	36,81
H	3,3	3,11	3,23	—	3,30	H_8	3,01
O	59,4	50,85	59,58	—	59,92	O_{10}	60,18
	100,0	100,00	100,00	—	100,00		100,00.

In den eben angeführten Analysen liess sich ein geringer Ueberschuss von Kohle bemerken. Diess kommt von der Bildung einer kleinen Menge Farbstoff her, der sich zuweilen bei der Temperatur erzeugt, bei der die wasserfreie Weinsäure entsteht. Ich gab zuvor die Wirkung des Wassers auf die wasserfreie Weinsäure an. Es bleibt mir noch übrig von der der Basen zu sprechen. Wenn man wasserfreie Weinsäure mit einer Kaliauflösung zusammenbringt, so löst sie sich darin fast sogleich auf. Es ist dann unmöglich sie aus dieser Auflösung vermittelst einer Säure zu fällen. Diess beweist, dass sie durch die Basis eine Modification erlitten hat. Wirklich hat sie sich in tartrelsaures, tartralsaures oder in weinsaures Kali umgewandelt. Diess hängt von der Zeit ab, während der sie mit dem Kali in Berührung war, aber vornehmlich von der Menge der ihr gegebenen Basis. Diese Thatsache lässt sich sehr wohl begreifen, da ich durch die vorhergehenden Versuche bewiesen zu haben glaube, dass die von mir untersuchten Säuren nur durch die Menge von Basis, die sie aufnehmen können, sich von einander unterscheiden.

Ich brachte die wasserfreie Weinsäure mit Ammoniakgas zusammen und bemerkte, dass eine Absorption unter Wärmeentwickelung stattfand. Die Reaction ist aber noch nicht so vollständig untersucht worden, um darüber sprechen zu können.

Nachdem ich erkannt hatte, dass alle Modificationen der Weinsäure nur von Wasser herrühren, welches die Wärme ihr entzieht, wünschte ich zu wissen, ob die Körper, welche sehr begierig Wasser anziehen, wie die Schwefelsäure, mit Wein-

säure erhitzt, die erwähnten Modificationen hervorbringen könnten. Wirklich fand ich, dass Weinsäure, mit ihrem drei- oder vierfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure bei einer mässigen Temperatur erwärmt, gerade wie durch die Hitze modificirt wurde und alsdann in Tartralsäure und Tartrelsäure überging. Nur konnte ich durch dieses Mittel niemals wasserfreie Weinsäure erhalten. Diese Operation muss langsam geleitet werden, um jede Färbung zu vermeiden, und wenn man glaubt, dass die Reaction beendigt ist, was im Allgemeinen durch eine sehr geringe Entwickelung von schwefliger Säure angezeigt wird, hält man mit der Operation an und sättigt mit kohlensaurem Kalk oder Baryt. Man erhält alsdann Salze, die ich schon sehr oft analysirte und welche dieselbe Zusammensetzung wie die durch die Wirkung der Hitze auf die Weinsäure erhaltenen haben.

Ich erhielt auf diese Weise vorzüglich tartralsaure Salze, weil der grosse Ueberschuss von Schwefelsäure, welchen man anwenden muss, vor der Bildung der Tartralsäure zerstörend auf die organische Substanz wirkt. Diese Wirkung der Schwefelsäure auf die Weinsäure schien mir von Wichtigkeit, weil sie in gewissen Fällen eine nützliche Anwendung finden kann. Wenn andre Säuren als die Weinsäure, wie ich bereits dargethan habe, durch die Schwefelsäure modificirt werden können, so begreift man leicht, dass diese Säuren in ihren Verbindungen nicht mehr dieselbe Menge Basis aufnehmen. Nun hat man sich bekanntlich, und mit vollem Grunde, indem man von der allgemeinen Zusammensetzung der Aetherarten ausging, dieser Zusammensetzung bedient, um das Atomgewicht einer Säure zu bestimmen. Man begreift nun leicht, dass, wenn man zur Bildung dieses Aethers einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure anwendet, die organische Säure in diesem Falle eine Modification von der Art wie die Weinsäure erlitten haben kann, wodurch die Zusammensetzung des Aethers verändert sein könnte.

Endlich glaube ich, dass sich zuweilen analoge Erscheinungen zeigen können, und dass es vielleicht gut ist, sich davor zu hüten. Es ist von Wichtigkeit, zu wissen, dass die Schwefelsäure unter gewissen Bedingungen einer organischen Verbindung Wasser entziehen und dadurch selbst die Sättigungs-

capacität verändern kann. Diese Thatsache könnte vielleicht eine Anwendung bei den Erscheinungen der Aetherbildung finden, mit denen ich mich bis jetzt nicht beschäftigen konnte.

Nachdem ich alle Modificationen der Weinsäure untersucht habe, konnte ich nicht unterlassen, die Traubensäure von demselben Gesichtspuncte aus zu untersuchen und zu sehen, ob diese Säure, welche so auffallende Vergleichungspuncte mit der Weinsäure darbietet, sich unter denselben Einflüssen auf dieselbe Weise verhalte, und ob die Isomerie dieser beiden Säuren auch bei den entsprechenden Modificationen sich zeigen würde.

Ich muss zum Voraus erwähnen, dass die Traubensäure, wie die Weinsäure erhitzt, ganz ähnliche Modificationen erleidet.

Wegen dieses Umstandes brauche ich mich bei den Eigenschaften der durch die Traubensäure erzeugten neuen Säuren nicht zu verweilen, denn ich müsste nur das wiederholen, was ich bereits bei der Weinsäure gesagt habe. Es zeigten sich jedoch in der Reihe der Umwandlungen der Traubensäure einige wichtige Eigenthümlichkeiten, die von der Natur der Säure selbst abhängen und von denen ich bei sich darbietender Gelegenheit sprechen werde.

Wirkung der Hitze auf die Traubensäure.

Wenn man die Traubensäure nach dem Pulvern einer Temperatur von ungefähr 150° unterwirft, so verliert sie bekanntlich die Hälfte ihres Wassers und zeigt alsdann dieselbe Zusammensetzung wie die krystallisirte Weinsäure. Diese Säure, selbst bis zu 200° erhitzt, erleidet gewöhnlich keine Modification. Nur bei einer höhern Temperatur fängt sie an in Fluss zu kommen und zeigt die so eben erwähnten Veränderungen.

Der so eben angeführte Umstand ist ziemlich verdriesslich, denn es wurde dadurch oft die Untersuchung der verschiedenen Körper, die sich durch die Hitze erzeugen, wegen der zu ihrer Bildung erforderlichen sehr hohen Temperatur und folglich wegen der Schnelligkeit, mit der sie auf einander folgen, schwierig gemacht. Dessenungeachtet war es mir bei Anwendung einiger Vorsichtsmaassregeln möglich, die vornehmsten

Modificationen, welche die Traubensäure erzeugt, aufzufassen. Die erste sich bildende Säure ist die, welche der Tartralsäure entspricht. Sie wurde Paratartralsäure (*acide paratartralique*) genannt.

Diese Säure wird ganz auf dieselbe Weise wie die Tartralsäure erhalten und zeigt Eigenschaften, die mit denen der letztern Säure die grösste Aehnlichkeit haben.

Um sie zu erhalten, pulvert man zuerst Traubensäure, bringt sie in eine Porcellanschale und erhitzt sie sogleich bis zu einer Temperatur, wobei sie schmilzt. Sogleich verliert sie alsdann einen Theil ihres chemisch gebundenen Wassers. Die Operation ist beendigt, wenn die Säure noch farblos und vollkommen flüssig ist.

Man löst die Masse in Wasser auf und sättigt sie mit kohlensaurem Baryt. Der Ueberschuss von Traubensäure, den man mit Vortheil anwendet, bildet mit dem Baryt ein unlösliches Salz, während im Gegentheil der traubensaure Baryt löslich ist. Man filtrirt und zersetzt das Barytsalz durch Schwefelsäure. Die so erhaltene Paratartralsäure ist weiss, in Wasser und Alkohol löslich, sehr zerfliesslich und bildet mit Kali, Natron und Ammoniak lösliche und nicht krystallisirbare Salze. Das Baryt-, Strontian- und Kalksalz sind ebenfalls in Wasser löslich.

Sie hat, wie die Tartralsäure, dieselbe Zusammensetzung wie die Traubensäure in den Salzen.

Ich will hier die Analyse eines Bleisalzes anführen.

Angewandtes Salz	0,631.
Angewandte Säure	0,315
Wasser	0,087
Gebundene Säure	0,417.

Stellt man die Zusammensetzung dieses Salzes in 100 Theilen dar, so hat man:

Bleioxyd	50,07
Wasserstoff	1,53
Kohlenstoff	18,00
Sauerstoff	30,40
	100,00.

Die in diesem Salze enthaltene organische Substanz hat also folgende Zusammensetzung:

		Atome.	Theorie.
C	36,60	C_8	36,81
H	3,06	H_8	3,01
O	60,34	O_{10}	60,18
	100,00		100,00.

Ich bestimmte das Atomgewicht der Paratartralsäure durch die Analyse des Baryt- und Kalksalzes. Ich fand bei ihr ganz dieselbe Sättigungscapacität wie bei der Tartralsäure.

Wie diese letztere nimmt sie anderthalb Atome Base auf, um neutrale Salze zu bilden. Ich will einige ihrer Capacitäten anführen.

Kalksalze.

1)	Kalksalz	0,539
	Kalk	0,114
	Gebundene Säure	0,425.

Hieraus ergeben sich 21,1 Procent Kalk.

2)	Kalksalz	0,459
	Kalk	0,097
	Gebundene Säure	0,362.

Diess giebt 21,1 Procent Kalk.

Wenn man den traubensauren Kalk als aus 1 Atom Säure, anderthalb Atomen Kalk und 2 Atomen Wasser gebildet darstellt, so würde die Theorie 21,6 Procent Kalk geben.

Barytsalze.

1)	Barytsalz	0,313
	Baryt	0,135
	Gebundene Säure	0,178.

Hieraus ergeben sich 43,1 Procent Baryt.

2)	Barytsalz	0,217
	Baryt	0,094
	Gebundene Säure	0,123.

Diess giebt 43,3 Procent Baryt.

Wenn man die Zusammensetzung des paratartralsauren Baryts durch 1 Atom Säure, anderthalb Atome Basis und anderthalb Atome Wasser ausdrückt, so giebt die Theorie 43,9 Procent Baryt. Man sieht daher, dass die Paratartralsäure ganz isomerisch mit der Tartralsäure ist.

Uebrigens werde ich hier bei dieser Säure und bei diesen Salzen mich nicht mit Aufführung von Einzelheiten befassen, weil sie sich in allen Umständen ganz wie die Tartral-

säure verhalten, die Zersetzungen, die sie erleiden, ganz von derselben Art sind und unter denselben Einflüssen erfolgen. So wandelt sich z. B. die Paratartralsäure im Wasser in Traubensäure um und die paratartralsauren Salze in traubensaure und in freie Traubensäure.

Ich hatte Grund zu glauben, dass die Paratartralsäure, mit Vorsicht erhitzt, auch eine Säure erzeugen müsste, welche der von mir Tartrelsäure genannten entspricht und welche die Eigenschaft besitzt, nur ein einziges Atom Basis aufzunehmen. Wirklich erhielt ich diese Säure durch dasselbe Verfahren, welches ich bei der Tartrelsäure bereits erwähnt habe, und nannte sie Paratartrelsäure. Ich analysirte durch Fällen bereitete Bleisalze, um die Zusammensetzung dieser Säure in den Salzen zu erhalten.

1) Angewandtes Salz 0,486.

Gebundene Säure	0,276
Wasser	0,084
Kohlensäure	0,368.

Hieraus folgt die Zusammensetzung in 100 Theilen:

Bleioxyd	43,20
Wasserstoff	1,91
Kohlenstoff	22,99
Sauerstoff	31,90
	100,00.

Die in diesem Salze enthaltene organische Substanz hat also folgende Zusammensetzung:

		Atome.	Theorie.
C	36,8	C_8	36,81
H	3,3	H_8	3,01
O	59,9	O_{10}	60,18
	100,0		100,00.

2) Angewandtes Salz 0,6245.

Gebundene Säure	0,322
Wasser	0,090
Kohlensäure	0,435.

Hieraus folgt die Zusammensetzung in 100 Theilen:

Bleioxyd	48,43
Wasserstoff	1,59
Kohlenstoff	19,26
Sauerstoff	30,72.

Die in diesem Salze enthaltene organische Substanz hat also folgende Zusammensetzung:

C	36,81
H	3,01
O	60,18
	100,00.

Ich bestimmte die Sättigungscapacität dieser Säure durch die Analyse des Kalk- und Barytsalzes.

Kalksalz	0,298
Kalk	0,052
Säure	0,246.

Hieraus ergeben sich 17,4 Procent Kalk.

Barytsalz	0,344
Baryt	0,124
Säure	0,220.

Diess giebt 36,04 Procent Baryt.

Wenn man diese paratartrelsauren Salze als aus 1 Atom Säure und 1 Atom Basis gebildet darstellt, so würde die Theorie 17,65 p.C. Kalk in dem Kalksalze und 36,7 p.C. Baryt in dem Barytsalze geben.

Ich habe auch von dieser Säure nichts Besonderes zu sagen, ausser dass sie die grösste Analogie mit der Tartrelsäure hat, und dass sie sich wie sie unter dem Einflusse derselben Agentien zersetzt.

Wenn man endlich Paratartrelsäure mit Vorsicht erhitzt, so verliert sie noch mehr Wasser, bläht sich sogleich beträchtlich auf und wandelt sich in wasserfreie Traubensäure um. Ich will hier einige Analysen dieser Säure anführen.

	1.	2.	3.
Angewandte Substanz	0,408	0,435	0,3355
Wasser	0,113	0,124	0,095
Kohlensäure	0,553	0,585	0,448.

	1.	2.	3.	Atome.	Theorie.
C	37,40	37,1	36,92	C_8	36,81
H	3,04	3,1	3,14	H_8	3,01
O	59,56	59,8	59,94	O_{10}	60,18
	100,00	100,0	100,00		100,00.

Diese Säure ist der wasserfreien Weinsäure sehr ähnlich. Wie sie ist sie in Wasser löslich und bildet mit ihm eine Gallerte. Sie hat einen schwach sauren Geschmack. Mit Wasser zusammengebracht, wandelt sie sich allmählig in Paratartrelsäure, Paratartralsäure und Traubensäure um. Man sieht also, dass die Traubensäure in allen ihren Modificationen Pro-

ducte erzeugt, die nicht allein mit denen der Weinsäure isomerisch sind, sondern die auch mit diesen letztern die grösste Aehnlichkeit haben.

Von der Art sind fast alle bei der Weinsäure und Traubensäure beobachteten Erscheinungen. Man könnte sie in einige Worte zusammenfassen und sagen, dass sie sich denen anreihen, die Graham zuerst bei der Phosphorsäure beobachtete, und die beweisen, dass das chemisch gebundene Wasser einer Säure einen solchen Einfluss auf ihre Sättigungscapacität zu haben scheint, dass die Menge Basis, die sie aufnimmt, um ein neutrales Salz zu bilden, gewissermaassen genau durch die Menge des chemisch gebundenen Wassers, die es in isolirtem Zustande zurückhält, bestimmt wird.

Bei Angabe der Modificationen, welche die Weinsäure und Traubensäure durch die Hitze erleiden, führte ich nur die an, welche durch ihre sehr hervorstechenden Reactionen ziemlich leicht isolirt dargestellt werden konnten. Aber damit habe ich nicht sagen wollen, dass die von mir untersuchten die einzigen wären. Ich bin im Gegentheile geneigt zu glauben, dass es noch dazwischenliegende giebt, dass es mir aber unmöglich war, sie auf eine befriedigende Weise isolirt darzustellen. Mein Zweck bei dieser Arbeit war blos das merkwürdige Verhältniss in ein helles Licht zu setzen, welches zwischen dem chemisch gebundenen Wasser einer organischen Säure und ihrer Sättigungscapacität besteht.

Ich will selbst in dieser Beziehung ein sehr oft erhaltenes Resultat anführen, das mir von Wichtigkeit zu sein schien. Wenn man wasserfreie Weinsäure bereitet und schon eine grosse Menge dieser Säure gebildet hat, so erhält man, wenn man den Theil der Säure, der noch nicht in wasserfreie Säure umgewandelt ist, mit essigsaurem Bleioxyde behandelt, ein Salz, welches weit weniger Basis als das tartrelsaure Bleioxyd enthält, und die Menge der Basis ist um so viel kleiner, je mehr man sich der wasserfreien Säure nähert. Man sieht also die sauren Eigenschaften nach und nach bis zu dem Augenblicke verschwinden, wo das Ganze in wasserfreie Säure umgewandelt ist. Dieser letztere Körper kann aber nicht mehr als eine Säure betrachtet werden.

Diese Thatsache würde zu beweisen scheinen, dass es

zwischen der Tartrelsäure und der wasserfreien Weinsäure einen oder mehrere intermediäre Zustände gäbe. Ich konnte aber nur ihr Vorhandensein erkennen, denn es fehlten mir die Mittel, um ihre Trennung zu bewirken.

Nachschrift.

Eine aus den Herren Robiquet, Pelouze und Dumas als Berichterstatter bestehende Commission der Pariser Academie hat über vorstehende Abhandlung einen sehr günstigen Bericht erstattet (*Compt. rend. No. 18. Avril 1838*), aus welchem wir Einiges ausheben.

„Die Natur der sauerstoffhaltigen Säuren lässt sich nach zwei Theorien erklären, die wahrscheinlich beide wahr sind, von denen aber wahrscheinlich jede nur für eine gewisse Anzahl dieser Körper gültig ist. Die eine dieser Theorien, welche fast allgemein angenommen ist, betrachtet sie als eigenthümliche Körper, als wahre Sauerstoffsäuren, welche sich mit Wasser oder Basen verbinden, um Salze zu bilden. Die andere nimmt keine Rücksicht auf diese Säuren im wasserfreien Zustande, sie betrachtet die wasserhaltigen Säuren als Wasserstoffsäuren und ihre Salze als Körper, welche den Chlorüren analog sind.

Diese beiden Theorien kommen bei Erklärung der Erscheinungen, welche die Weinsäure darbietet, in Widerstreit; denn diejenige, welche die Weinsäure als eine Sauerstoffsäure betrachtet, ist unvereinbar mit der Analyse des wasserfreien Brechweinsteins und, wenn man zufolge der Zusammensetzung dieses Körpers die Weinsäure als eine Wasserstoffsäure betrachten will, so findet man anfangs einige Schwierigkeit, die von Hrn. Frémy beobachteten Thatsachen zu erklären. Diese sind in der That leichter zu erklären, wenn man die Weinsäure als Sauerstoffsäure betrachtet.“

Die Zusammensetzung der wasserfreien Traubensäure ist durch einige Versuche von Dumas bestätigt worden.

1) 0,317 Grm.	gaben	0,092	Wasser	0,425	Kohlensäure.
2) 0,500	- -	0,150	-	0,670	-
3) 0,332	- -			0,447	-

Diess beträgt in 100 Theilen:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	37,0	37,0	37,2
Wasserstoff	3,2	3,3	
Sauerstoff	59,8	59,7	

Diese drei Analysen, welche vollkommen mit denen von Frémy übereinstimmen, lassen keinen Zweifel über die Existenz einer wasserfreien Traubensäure von derselben Zusammensetzung wie die wasserfreie Weinsäure.

„Hr. Frémy," so schliesst der Bericht, „hat also in das Studium der organischen Säuren einen neuen Gesichtspunct eingeführt. Auf den ersten Anblick scheint es, als sei dadurch die Frage über ihre Natur entschieden, denn durch die Entdeckung der wasserfreien Weinsäure scheint er die richtige Formel dieser Säure im wasserhaltigen Zustande ausser Zweifel gesetzt zu haben, aber bei näherer Betrachtung findet man, dass die neuen Resultate sich leicht erklären lassen, wenn man die Weinsäure als eine Wasserstoffsäure betrachtet.

Wirklich erzeugt die Weinsäure in dem Maasse, als sie Wasser verliert, Producte, deren Sättigungscapacität immer mehr abnimmt, bis sie endlich Null wird; denn die wasserfreie Weinsäure ist keine Säure mehr, und zwischen diesem Producte und der Tartrelsäure bilden sich noch andere Substanzen von geringerer Sättigungscapacität als die Tartrelsäure selbst, deren Studium die Aufmerksamkeit des Verfassers verdient.

Man kann also die Weinsäure und die neuen Säuren des Herrn Frémy als eben so viel verschiedene Säuren betrachten. Die wasserfreie Weinsäure würde ein Zersetzungsproduct, aber nicht eine Säure für sich sein.

Diese Betrachtungen waren nöthig, um zu zeigen, dass die Untersuchungen von Frémy durchaus die Resultate nicht umstossen, welche die Analyse des Brechweinsteins gegeben hat" u. s. w.

LXXIII.

Ueber die Weingährung.

Von

Cagniard-Latour.

(Annales de Chimie et de Phys. Juin 1838, p. 206.)

Im Jahre acht (der franz. Republik) hatte die Abtheilung der Academie der Wissenschaften für Physik und Mathematik folgende Preisfrage aufgestellt: Welche Charaktere unterscheiden diejenigen vegetabilischen und thierischen Substanzen, welche als Ferment dienen, von denen, deren Gährung sie bewirken. Der Preis war eine goldne Medaille, von eimem Kilogramme Gold, d. h. etwas mehr als 3000 Franken. Dieser Preis wurde im Jahre zehn von Neuem ausgesetzt, aber nachher im Jahre zwölf zurückgenommen, so wie es mit denen der andern Classe geschah, in Folge eines unerwarteten Ereignisses, durch welches die Academie des Fonds beraubt wurde, von dem diese Preise ausgezahlt werden sollten.

Die Frage in Betreff der Gährung blieb unbeantwortet. Sie kann daher jetzt als eben so interessant betrachtet werden als zu der Zeit, wo sie als Preisfrage aufgestellt wurde. Aus diesem Grunde und da ich glaubte, dass man bei Aufstellung der Frage die wichtigste Gährung, d. h. die, durch welche die zuckerhaltigen Substanzen in Alkohol und Kohlensäure umgewandelt werden, mit einem Worte die Weingährung, im Auge hatte, so habe ich darüber eine Reihe von Untersuchungen angestellt, wobei ich jedoch anders, als es bisher geschehen war, zu Werke ging, indem ich die Erscheinungen des Gährungsprocesses vermittelst des Mikroskopes untersuchte.

Setzt man, nachdem frische Bierhefe mit einer Zuckerauflösung gemischt und dieses Gemisch in ein verschlossenes Gefäss, z. B. eine mit einer Woulf'schen Röhre verschlossene Flasche gebracht wurde, diese Flasche einer Temperatur von ungefähr 25° C aus, so fängt nach einigen Minuten die Auflösung gewöhnlich eine Gährung zu erleiden an, die nachher schnell vorschreitet, wenn man etwas viel Hefe genommen hat; während unter den nämlichen Umständen die Weingährung selbst nach Verlauf einer langen Zeit nicht stattfindet, wenn die Auflösung keine Hefe enthält und der Zucker in der Auflösung rein ist.

Es war daher angemessen, zuerst eine mikroskopische Untersuchung mit der Substanz anzustellen, welche die Eigenschaft besitzt, den Zucker in Gährung zu bringen. Diese Untersuchung leitete mich auf die Entdeckung, dass die Körner, aus denen sie besteht, eine Kugelgestalt haben, woraus ich den sehr wahrscheinlichen Schluss machte, dass diese Körner von organischer Natur wären *).

Mit welcher Aufmerksamkeit ich auch diese Kügelchen beobachtete, welche im Allgemeinen einfach, durchscheinend, sphärisch oder etwas länglich und beinahe farblos sind, so sah ich sie doch niemals Bewegungen äussern, welche als äussere Zeichen des Willens betrachtet werden konnten. Andrerseits können die Hefenkügelchen, wie ich bald zeigen werde, in einer Flüssigkeit erscheinen, worin man sie nicht eher sieht, als bis sie in die Weingährung übergegangen ist. Da nun aber sich kugelförmige, d. h. andere als krystallinische Körper in einer schleimigen Flüssigkeit erzeugen, die, ehe sie sich veränderte, keine Kügelchen zeigte, und da diese Körper keine ortsverändernde Bewegung zu haben scheinen, so betrachten die Mikrographen gewöhnlich diese so einfachen Körper als Pflanzen. Diess that Turpin hinsichtlich der Protosphärien, welche sich in einem gallertartigen Erzeugnisse entwickelten,

*) Vor länger als 25 Jahren, während ich mich mit Untersuchungen über die besten Mittel beschäftigte, Alkohol dadurch zu erzeugen, dass ich Decocte verschiedener grasartiger Substanzen gähren liess, untersuchte ich frische Hefe unter dem Mikroskope. Das Instrument, dessen ich mich damals bediente, war sehr unvollkommen. Auch hatte ich geglaubt, dass diese Hefe, wie sehr feiner Sand, aus krystallinischen Körnern bestehe. Es ist aber jetzt einleuchtend, dass ich mich zu einem Irrthum verleiten liess.

Die meisten in dieser Abhandlung angegebenen mikroskopischen Beobachtungen wurden mit einem von Georg Oberhauser verfertigten Mikroskope angestellt. Am gewöhnlichsten bediente ich mich der dreihundert- bis vierhundertfachen Vergrösserungen. Um die Dicke der Kugeln zu messen, brachte ich in dieses Instrument einen von Charles Chevalier verfertigten Augenmikrometer. Ferner bemerke ich noch, dass dieser Optiker die Güte hatte, eines seiner Mikroskope von Amici in einigen Fällen zu meiner Verfügung zu stellen, wo es mir von Nutzen war, diese Kügelchen in einem noch mehr vergrösserten Zustande zu untersuchen.

das ich in einem an die Academie gerichteten Briefe, *Institut No. 103*, erwähnt habe.

Man kann es daher als sehr wahrscheinlich betrachten, dass die Hefenkügelchen von organischer Natur sind und dass sie zum Pflanzenreiche gehören. Uebrigens scheinen diese Vermuthungen, wie man sehen wird, durch verschiedene Beobachtungen bestätigt zu werden, welche weiter unten angeführt werden sollen.

Aber diese Pflanzen, wenn man einfachen Bläschen diesen Namen geben will, sind ausserordentlich klein. Denn bei den Kügelchen von verschiedenen Dimensionen, aus denen die Hefe besteht, übersteigt der Durchmesser derjenigen, welche ihre völlige Entwicklung erreicht zu haben scheinen, gewöhnlich nicht das Hundertel eines Millimeters. Uebrigens haben die meisten diese Dicke noch nicht einmal erreicht, so dass in einem Cubikmillimeter Hefe in festem Teige sich wahrscheinlich wenigstens eine Million von diesen kugelförmigen Körpern befindet.

Da ich vermuthete, dass die Hefenkügelchen die Fähigkeit besitzen müssten, sich zu vermehren, stellte ich, um mir in dieser Hinsicht Gewissheit zu verschaffen, verschiedene Versuche an. Die ersten sehr im Kleinen angestellten misslangen, was jedoch mit zwei andern nicht der Fall war. Der eine wurde mit einer Kufe von ungefähr 10 Hectoliter Porterwürze angestellt, wobei Leperdriel, Inhaber der in der Allee von Neuilly No. 19. gelegenen englischen Brauerei, die Güte hatte, mich zu unterstützen, und der andere mit einer kleineren Menge ähnlicher Würze.

Ich verweise hierbei auf eine Abhandlung, in der die verschiedenen Beobachtungen, auf die ich durch diese Versuche geleitet wurde *), angegeben sind. Aus diesen Beobachtungen gehen vornehmlich folgende Resultate hervor: 1) Dass die Hefenkügelchen, vermöge der in der Bierwürze bewirkten Gasentwicklung, auf die Oberfläche steigen, und dass viele dieser Kügelchen in dem durch die Gährung reichlich erzeugten Schaume zurückbleiben, worin man sie vermittelst des Mikroskops wegen der besonderen Art von Glanz, der sie charakterisirt, leicht unterscheidet; 2) dass diese Kügelchen während ihrer Wirkung

*) *Institut No. 185.*

auf die Bierwürze an Umfang abnehmen, und durch diese Zusammensetzung sehr wahrscheinlich Samenkörnchen oder Keime von sich geben, weil man in dieser Würze sogleich wieder neue, d. h. nebelige, oder wenn man will, weniger sichtbare, obgleich ziemlich grosse Kügelchen entdeckt. Diese Kügelchen, welche anfangs nicht bemerkt wurden, zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sie die Fähigkeit haben, sich durch Knospen oder durch Verlängerung ihres eignen Gewebes wieder erzeugen und so vervielfältigte, d. h. aus zweien, dreien und zuweilen aus noch mehreren zusammengelöthete Kügelchen zu bilden, was, wie man sieht, meine Hypothese zu bestätigen scheint, dass die Hefenkügelchen von organischer Natur sind und dass sie zum Pflanzenreiche gehören.

Da es mir ziemlich ungewöhnlich vorkam, dass die Hefenkügelchen des Vermögens beraubt sind, sich durch die Ausdehnung ihres Gewebes zu vermehren, während die jüngeren Kügelchen dieses Vermögen besitzen, so fragte ich Turpin, ob er sich erinnern könnte, dass ein ähnlicher Unterschied hinsichtlich anderer mikroskopischer Producte, die aus abgesonderten Kügelchen beständen, beobachtet worden sei. Es schien aber, seiner Antwort zufolge, als enthielte meine Beobachtung etwas Neues.

In der bereits erwähnten Abhandlung zeigte ich, dass die Würze, nachdem ich mit Aufmerksamkeit Proben von Porter von Stunde zu Stunde, je nachdem sie aus der Kufe herausgenommen wurden, untersucht hatte, nach Verlauf der ersten Stunde, nachdem Hefen zugesetzt worden waren, schon doppelte Kügelchen enthielt, d. h. man bemerkte bei einem jeden derselben ein zweites kleineres Kügelchen, dass ferner etwas später das letztere zugenommen zu haben schien, weil bei mehreren Paaren die beiden Kügelchen fast dieselbe Dicke hatten; dass endlich die vierte Probe nur doppelte Kügelchen zeigte. Ich setze noch hinzu, dass ich, um mich zu überzeugen, dass bei diesen Paaren die Kügelchen zusammengelöthet waren und nicht blos dicht an einander lagen, vermittelst einer kleinen Pfrieme an das Glas stiess, womit die unter das Mikroskop gebrachten Kügelchen bedeckt waren, und dass diese Stösse, obgleich sie unter den Kügelchen grosse Erschütterungen erzeugten, die Zusammenlöthungen derselben doch nicht zerstörten. Es wird aber

erhellen, dass diese Körper, wenn sie älter werden, sich von selbst trennen, weil sie in der käuflichen Hefe im Allgemeinen, wie ich schon bemerkt habe, einfach sind. Da diese fernere Trennung nur einer Thätigkeit der Lebenskraft beigemessen werden kann, so wird, wie mir scheint, dadurch die Vorstellung entfernt, als könnte die Bildung dieser Kügelchen als eine reine Wirkung der Krystallisation oder des eiweissartigen Gerinnens betrachtet werden, um so mehr, als im Verlaufe verschiedener Gährungen, die ich vermittelst der Bierhefe bewirkt habe, Fälle vorgekommen sind, wo man bei gewissen Kügelchen mehrere Körnerchen und zuweilen einen runden oder ovalen Flecken unterschied, der bald im Mittelpuncte, bald an der Seite war, und von dem man zufolge der Trennung, wovon sogleich gesprochen werden wird, vermuthen kann, dass er ein Närbchen oder ein Nabelzeichen sei.

Ich nahm an, dass die Hefe, obgleich stickstoffhaltig, zum Pflanzenreiche gehöre, wobei ich mich vornehmlich darauf stützte, dass die Kügelchen, aus denen sie besteht, keine ortsverändernden Bewegungen haben. In dieser Hinsicht ist mir die Einwendung gemacht worden, dass, da gewisse Thiere gleichfalls diese Bewegungen nicht ausüben, die Annahme gestattet werden könne, dass unter den mikroskopischen Thierchen sich ähnliche befinden und dass die Hefenkügelchen vielleicht zu dieser Gattung gehören könnten. Es ist aber nicht sehr wahrscheinlich, dass die Hefe zu dem eigentlich sogenannten Thierreiche gehöre, wenn man erwägt: 1) Dass, indem diese Substanz auf den Zucker wirkt, sie ihren Stickstoff verliert, wie schon vor sehr langer Zeit Thénard (*Annales de Chimie, vom Jahre 11, p. 313.*) entdeckte, und dass alle Pflanzen im Entwicklungszustande direct Ammoniak bei der Destillation gaben, dass übrigens die stickstoffhaltige Substanz daraus gänzlich entfernt werden und alsdann das Pflanzengewebe isolirt zurückbleiben kann (*Abhandlung von Payen in der Recueil des savans étrangers 1834*).

Ich füge noch hinzu, dass ich, nachdem ich mit Aufmerksamkeit verschiedenen Veränderungen gefolgt war, die in dem Safte der weissen Johannisbeeren eintreten, welche ich nach dem Filtriren in eine mit ihrem Stöpsel verschlossene Flasche gebracht hatte, in der Flüssigkeit wenige Tage nachher viele

sogar ziemlich grosse Thierchen bemerkte, die aber, anfangs zwar sehr lebhaft, nachher matt wurden, sobald die Weingährung eingetreten war, und zuletzt verschwanden, wodurch die Vorstellung entfernt wird, als könnten die Hefenkügelchen zum Thierreiche gehören. Ich bin zufolge dieser Beobachtung zu glauben geneigt, dass die sehr dünnen Körperchen, welche den Absatz von Tavel ausmachen und von denen ich schon in meinem Briefe an die Academie gesprochen habe, unthätige oder fast amorphe Theilchen und nicht Thierchen sind, wie ich nach ihren geringen Bewegungen vermuthet hatte.

Die Hefenkügelchen sind, wie es scheint, fähig, sich sehr schnell zu entwickeln; denn als ein wenig Würze aus der Kufe, von der ich kurz vorher gesprochen habe, acht Stunden nach dem Einbringen der Hefe unter dem Mikroskope untersucht wurde, so zeigten sich schon auf dem Felde des Instrumentes, welches dreihundertmal vergrösserte, achtzig bis hundert Kügelchen, während sogleich nach dem Einbringen der Hefe nur im Mittel achtzehn gesehen wurden.

Nachdem übrigens die ganze Menge Hefe, welche die Kufe Porter hatte beim Gähren erzeugen können, gesammelt worden war, so fand man, dass diese Menge beinahe das siebenfache Gewicht der angewendeten Hefe enthielt, was, wie man sieht, mit den Resultaten meiner mikroskopischen Untersuchung übereinstimmt.

Nach der Geschwindigkeit, mit welcher der Ueberschuss der Hefe erhalten wurde, hat man alle Ursache, zu glauben, dass dieser Ueberschuss hauptsächlich aus der Wiedererzeugung der Hefenkügelchen selbst, d. h. daraus entstanden ist, dass diese Kügelchen in der sie enthaltenden Flüssigkeit die Nahrung gefunden haben, welche geeignet ist, ihre Wiedererzeugung zu begünstigen. Keinem Brauer ist es unbekannt, dass die Bierwürze gewöhnlich eine Gewichtsmenge von Hefe erzeugt, welche grösser ist als die zum Einstellen gebrauchte Hefenmenge. Es wurde aber angenommen, dass die Zunahme vornehmlich von einer Fällung des Pflanzeneiweisses herrührt, welches die Würze enthält, und diese Erklärung könnte um so besser begründet zu sein scheinen, als gewöhnlich die Würze des Porters und der starken Biere im Allgemeinen mehr Hefen erzeugt als die des gewöhnlichen Bieres.

Während aber die Bierwürze ein Medium ist, in dem die Wiedererzeugung der Hefenkügelchen sehr leicht bewirkt werden kann, ist es, wie es scheint, nicht mit den blossen Auflösungen des Zuckers der Fall, weil die Hefe, indem sie auf diese Auflösungen wirkt, das Gewicht nicht vermehrt und übrigens, wie man weiss, ihre Thätigkeit verliert.

Da ich mir von dieser Veränderung Rechenschaft geben wollte, untersuchte ich unter dem Mikroskope eine Hefe, mit der ich nach einander zwei Zuckergährungen in verschlossenen Gefässen bewirkt hatte, und ich erkannte, dass diese Hefe, die übrigens nur ein sehr mittelmässiges Ferment war, eine gewisse Menge amorpher zerstörter Körper enthielt, die ohne Zweifel desorganisirte Kügelchen waren, und dass die Kügelchen, deren Gestalt sich noch erkennen liess, im Allgemeinen etwas Mattes und veränderte Umrisse hatten. Es schien also, als wenn die Hefe, nachdem sie auf den Zucker gewirkt hat, weniger wirksam ist, ob sie gleich nur sehr wenig an Gewicht verlor, weil sie weniger gesunde oder mit Leben begabte Kügelchen enthält, woraus man schliessen kann, dass sehr wahrscheinlich die Hefenkügelchen vermittelst irgend einer Wirkung ihrer Vegetation das Gleichgewicht der Grundbestandtheile des Zuckers vernichten und so allmählig seine Umwandlung in Alkohol und Kohlensäure herbeiführen. Hierzu kommt noch, dass diese Kügelchen zu der Gattung von Pflanzen zu gehören scheinen, welche bei Entziehung des Wassers nicht umkommen, weil die an der Luft getrocknete Hefe bekanntlich selbst nach langer Zeit ein sehr gutes Ferment sein kann.

Gay-Lussac, in dem Auszuge seiner Abhandlung über die Gährung, bemerkt über die Weingährung, dass sie noch eine der geheimnissvollsten Operationen der Chemie zu sein scheint, vornehmlich weil sie nur nach und nach wirke (*Annales de Chimie 1810*). Man kann jetzt urtheilen, wie richtig der Ausspruch dieses Gelehrten ist, wenn man zufolge meiner Untersuchungen auf die Ansicht geleitet wird, dass die Weingährung aus einer Vegetationserscheinung hervorgeht.

Derselbe Gelehrte beweist durch die Resultate verschiedener Versuche, dass der Sauerstoff einen grossen Einfluss auf die Entwicklung der Gährung in gewissen Flüssigkeiten ausübt, besonders in dem Traubensaft, dass aber, wenn dieser Sauerstoff

zur Entwicklung derselben nothwendig ist, er zu ihrer Fortdauer nicht nothwendig ist. Nach dieser Entdeckung und verschiedenen Betrachtungen, unter andern der, dass die Bierhefe die Gährung der zuckerhaltigen Substanzen ohne Einfluss des Sauerstoffes erzeugen kann, äussert Gay-Lussac die Meinung, dass das Ferment bei einer grossen Anzahl von Substanzen fest sein könnte, aber in einem eigenthümlichen Zustande, der von dem der Bierhefe verschieden sei.

In der Absicht, einige Data über die Natur dieses Unterschiedes zu erhalten, stellte ich folgenden Versuch an, dessen Resultate, wie man gleich sehen wird, zu beweisen scheinen, dass die Meinung dieses Gelehrten gegründet ist.

So habe ich z. B. länger als 14 Tage über Quecksilber nach seinem Verfahren Traubensaft aufbewahrt, den ich zu diesem Zwecke aus einer Traube ausgedrückt hatte, die unter einer mit Wasserstoffgas angefüllten Glocke eingeschlossen war. Nach Verlauf dieser Zeit untersuchte ich unter dem Mikroskope ein wenig von dem Absatze, welchen der Saft abgegeben hatte, und fand ihn beinahe amorph. Als ich aber eine ähnliche Untersuchung anstellte, nachdem ich nach dem Einbringen von ein wenig Sauerstoff unter die Glocke die Weingährung des Traubenmostes bewirkt hatte, so fand ich in dem Absatze viel Kügelchen. Man ist daher versucht, zu vermuthen: 1) dass die Körner dieser kleinen Pflanzen einen Theil von der Substanz des Absatzes bilden; 2) dass sie noch kein Keimvermögen haben, wenn sie in den Körnern der Traube eingeschlossen sind, und 3) dass dieses Keimungsvermögen sich entwickelt, sobald sie dem Einflusse des Sauerstoffgases ausgesetzt werden, und dass sie durch diesen Anfang der Entwicklung befähigt werden, als Hefe zu wirken.

Bei dieser Gelegenheit erinnere ich, dass Thénard, als er Saft von Johannisbeeren filtrirte, der aus diesen Früchten vermittelst eines sehr dichten Gewebes ausgedrückt worden war, auf dem Filter eine Substanz erhielt, welche fast den sechsten Theil ihres Gewichtes Ferment enthielt, obgleich dieselbe mehreren Waschungen unterworfen worden war, ehe sie mit einer Zuckerauflösung versucht wurde. Es ist daher zufolge dieses Resultates, so wie derer meiner mikroskopischen Beobachtungen über die Fermente, kein Grund zu zweifeln, dass die in dem Absatze des oben erwähnten Traubensaftes beobachteten Kügel-

chen sich, wo nicht alle, doch zum wenigsten theilweise, aus den in der Substanz des Absatzes selbst enthaltenen Elementen bilden konnten.

Nach dem, was ich zuvor über die Wiedererzeugung der Hefenkügelchen in der Porterwürze erwähnt habe, scheint es, als könnte sie nicht bezweifelt werden. Jedoch hat ein gelehrter Physiker mir dagegen eingewendet, dass man nach Milne Edwards, indem man mit Wasser verdünntes Eiweiss bis zu einem angemessenen Grade erhitzt, in dieser Auflösung das Erscheinen von Kügelchen, die zuvor nicht vorhanden waren *), bewirken könne. Man könnte daher, setzte er hinzu, die Annahme gestatten, dass, da die Hefe eine stickstoffhaltige Substanz ist, sie sich durch das Gerinnen irgend einer vegetabilisch-thierischen Substanz bilde, die in der Bierwürze enthalten sei, und dass folglich die Kügelchen, aus denen sie besteht, eben so wenig Lebenskraft besitzen wie die vermittelst des durch die Wirkung der Hitze zum Gerinnen gebrachten Eiweisses erhaltenen.

Um mir über diesen Punct Aufklärung zu verschaffen, brachte ich in eine Schale, welche auf ein bis ungefähr 90° C. erhitztes Sandbad gestellt wurde, ein Gemenge von 50 Gr. Wasser und 1 Gr. Eiweiss. Als ein Theil des Eiweisses durch die Hitze zum Gerinnen gekommen war, nahm ich die Schale weg und untersuchte nach ihrem Erkalten ein wenig von dem auf der Oberfläche der Flüssigkeit gebildeten dünnen Häutchen unter dem Mikroskope. Ich fand wirklich, dass dieses Häutchen Arten von Kügelchen enthielt. Ihr Durchmesser konnte im Mittel ein Hundertel eines Millimeters betragen, sie hatten aber im Allgemeinen etwas Krystallinisches und bei keinem unterschied man Körnchen oder eine Nabelstelle. Es scheint mir daher, als ob der erwähnte Einwand nicht hinreiche, um zu der Annahme berechtigt zu sein, dass die Hefenkügelchen Aehnlichkeit mit denen des geronnenen Eiweisses haben.

Uebrigens liess ich in einem verschlossenen Apparate Porterwürze von selbst, d. h. ohne Zusatz von Hefe, gähren. Diese Würze erzeugte, wie man es Thénard's Versuchen zufolge erwarten konnte, auf die ich sogleich zurückkommen werde, ob sie gleich filtrirt worden war, durch ihre Weingährung einen

*) *Annales des Sciences naturelles, 1826.*

Absatz von Hefe. Ich fand beim Untersuchen dieses Absatzes unter dem Mikroskope, dass er aus Kügelchen bestand, die denen der gewöhnlichen Hefe ähnlich waren. Da nun aber diese Gährung langsamer erfolgt war als die bei den Brauern erzeugten, so müssten nach der Hypothese, dass diese Kügelchen sich durch eine Art von Gerinnen, wie es beim Eiweisse vorkommt, gebildet hätten, einige sehr dick oder zum wenigsten etwas krystallinisch sein, wie die Kügelchen des geronnenen Eiweisses. Diess war aber nicht der Fall. Man findet übrigens, dass in diesem Absatze die Kügelchen im Allgemeinen nicht gleiche Grösse haben, wie bei der gewöhnlichen Hefe, was ebenfalls der Annahme einer Organisation günstig sein würde; denn man begreift leicht, dass bei einem in einer längeren Zeit erzeugten Fermente die Kügelchen von verschiedenem Alter sein müssen.

Ich stellte denselben Versuch mit einer Flasche an, die ich vorher mit Kohlensäure angefüllt hatte. Die Gährung erfolgte etwas langsamer, übrigens aber hatte der erhaltene Absatz dasselbe mikroskopische Aussehen.

Nach Thénard hegt man die Meinung, dass der Saft reifer Früchte und im Allgemeinen die Flüssigkeiten, welche die Weingährung erleiden, Absätze geben, welche dieselben Eigenschaften wie die Hefe (*Annales de Chimie vom Jahre 2*) besitzen. Es ist auch bekannt, dass eine Zuckerauflösung, in die man Eiweiss mengte, indem man eine gewisse Zeit eine Temperatur von ungefähr 35° im Mittel erhält, die Weingährung erleiden und einen Absatz von Hefe erzeugen kann.

Zufolge dieser Analogien glaubte ich, dass Absätze wie diese unter dem Mikroskope dieselben Spuren von Organisation zeigen müssten wie die der Bierhefe. Ich bewirkte demnach verschiedene Gährungen in verschlossenen Gefässen, vornehmlich bei dem Safte von Johannisbeeren, Weintrauben, Pflaumen, so wie bei einer mit Eiweiss gemengten Zuckerauflösung, nachdem ich die Flüssigkeiten, ehe ich sie in den Apparat brachte, filtrirt hatte, und als ich die erhaltenen Absätze vermittelst des Mikroskopes untersuchte, erkannte ich, dass jeder dieser Absätze grossentheils *) aus Kügelchen bestand, die denen der

*) Ausser den Kügelchen unterschied man in gewissen Absätzen einige andere Körper, wie z. B. Krystalle in dem von dem Trau-

Bierhefe ähnlich waren. Diese Resultate stimmen, wie man sieht, auf eine merkwürdige Weise mit den Beobachtungen Thénard's überein.

Alle diejenigen, welche sich gewöhnlich mit der Gährung im Grossen beschäftigen, besonders die Bierbrauer und die Kornbranntweinbrenner, wissen recht gut, dass, ungeachtet aller der Sorgfalt, die sie bei ihren Operationen anwenden, die Resultate derselben ausserordentlich veränderlich sind. Selbst diese Unregelmässigkeiten würden der Hypothese noch günstig sein, dass die Weingährung von den mit Leben begabten Körpern bewirkt wird, denn, wem ist es nicht bekannt, auf wie viele verschiedene Arten Körper, wie diese sind, afficirt werden können.

Es ist nach Thilorier eine bekannte Sache, dass durch einen gewissen Grad der Erkältung die Kohlensäure fest werden kann, und dass ihre Temperatur in diesem Zustande der Verdichtung weit unter der Temperatur des gefrierenden Quecksilbers ist *). Da dieser geschickte und scharfsinnige Experimentator die Gefälligkeit hatte, eine gewisse Menge seiner in den Zustand eines festen Körpers übergegangenen Säure zu meiner Verfügung zu stellen, so mengte ich diese mit trockner, gepulverter, sehr feiner Hefe. Ob nun gleich die Hefe auf diese Weise einer ausnehmend niedrigen Temperatur, d. h. 60° C. und vielleicht noch weiter unter dem Nullpuncte, hätte ausgesetzt sein müssen, so war sie doch dessenungeachtet ebenfalls geeignet, den Zucker nachher so lebhaft zu zersetzen wie das ähnliche Hefenpulver, welches dem Erkalten nicht unterworfen worden war.

Seit Kurzem liess ich bei einer Temperatur von 5° C. mit einer gewissen Menge Wasser verdünnte frische Hefe frieren und erkannte gleichfalls, dass sie nach diesem Gefrieren auf die Zuckerauflösungen wie gewöhnliche frische Hefe wirken konnte.

Ich habe mich mit den hauptsächlichsten Werken, welche von der Weingährung handeln, bekannt gemacht, und habe in keinem gefunden, dass man vorgeschlagen habe, das Mikro-

bensafte gegebenen Absatze, und amorphe Flocken in dem beim Versuche mit dem Eiweisse erhaltenen.

*) *Comptes rendus de séances de l'Académie des Sciences, 12 Octobre 1835.*

skop zur Untersuchung der von ihr abhängigen Erscheinungen *) anzuwenden.

Dieser Versuch, wie man nach den so eben aufgeführten Untersuchungen darüber urtheilen kann, war nützlich, weil er mehrere neue Beobachtungen darbot, aus denen vornehmlich Folgendes hervorgeht: 1) dass die Bierhefe, dieses Ferment, welches man so häufig gebraucht und das auf eine eigenthümliche Weise zu untersuchen aus diesem Grunde angemessen war, ein Haufe kleiner kugelförmiger Körper ist, welche fähig sind, sich wieder zu erzeugen, folglich organischer Natur und nicht blos eine organische oder chemische Substanz, wie man annahm; 2) dass diese Körper zum Pflanzenreiche zu gehören und sich auf zwei verschiedene Arten wieder zu erzeugen scheinen, und 3) dass sie nur in so fern auf eine Zuckerauflösung zu wirken scheinen, als sie in lebendigem Zustande sich befinden; woraus man schliessen kann, dass sie höchst wahrscheinlich durch eine Wirkung ihrer Vegetation Kohlensäure aus dieser Auflösung entwickeln und sie in eine geistige Flüssigkeit verwandeln.

Ausserdem will ich noch bemerken, dass die Hefe, als eine organisirte Substanz betrachtet, vielleicht die Aufmerksamkeit der Physiologen in der Hinsicht verdient: 1) dass sie unter gewissen Umständen mit einer grossen Geschwindigkeit, selbst mitten in der Kohlensäure, wie in dem Bottiche der Brauer, entstehen und sich entwickeln kann; 2) dass ihre Art der Wiedererzeugung Eigenthümlichkeiten von einer Art darbietet, wie sie bei andern aus isolirten Kügelchen bestehenden mikroskopischen Producten nicht beobachtet worden sind, und 3) dass sie durch ein sehr beträchtliches Erkälten eben so wenig als durch Entziehen des Wassers verloren geht.

*) Leuwenhoek hatte schon im Jahre 1680 vermittelst des Mikroskopes gesehen, dass die Bierhefe aus Kügelchen bestehe, deren Ursprung er den bei der Bereitung der Bierwürze gebrauchten Mehlsorten beimisst. Diese Beobachtung aber, von der ich übrigens nur erst ein Jahr nachher, als ich meine Abhandlung der Academie überreicht hatte, Kenntniss erhielt, leitete ihn nicht auf den wichtigsten Punct, welcher darin bestand, zu wissen, dass die Kügelchen in der Bierwürze während ihrer Gährung fähig sind zu keimen und zu wachsen. Man sehe die Abhandlung von Turpin in den *Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 20 Août 1838. p. 396.*

Zum Schlusse will ich noch beifügen, dass die ehemals von der Academie vorgelegte Frage jetzt beantwortet zu sein scheint nach den Resultaten, von denen ich so eben Rechenschaft gegeben habe, so wie nach verschiedenen andern, die ich in den Jahren 1835 und 1836 der *Société philomathique* *) mitgetheilt habe, denn sie führen auf den Schluss, dass die Fermente im Allgemeinen, zum wenigsten diejenigen, welche die Weingährung nach Art der Hefe erzeugen, aus sehr einfachen, mikroskopischen organisirten Körpern bestehen, und dass die Substanzen, bei denen sie diese Gährung erzeugen, rein chemische Substanzen sind, weil diess der Zucker und die ihm ähnlichen zusammengesetzten Körper sind.

LXXIV.

Versuche zur künstlichen Bildung der Gallussäure oder Umwandlung der Gerbsäure in jene.

Vom

Prof. HÜNEFELD,

in Greifswald.

Wir wissen durch Pelouze's Untersuchungen des Gerbstoffes, dass seine wässrige Auflösung durch Sauerstoffabsorption in Gallussäure übergeht. Robiquet bemerkt in einem Aufsatz über die Gallussäure (s. *dies. Journ. Bd. XI, S. No. 37.*), dass die Bildung derselben nicht immer nur durch den von aussen einwirkenden Sauerstoff bedingt zu sein scheine.

Ich erachtete es als eine nicht werthlose wissenschaftliche Aufgabe, zu versuchen, ob man nicht durch Behandlung der gerbsäurereichen Substanzen und der Gerbsäure mit oxydirenden Mitteln zu einer Schnelldarstellung von grösseren Quantitäten reiner Gallussäure gelangen könne. Dem zufolge stellte ich folgende Versuche an, die ich um so lieber mittheilen würde, wenn sie zu einem erwünschten Resultate geführt hätten. Vielleicht ist ein Anderer glücklicher als ich. 1) Es wurde Gerbstoff (nicht ganz reiner) mit Braunstein, Schwefelsäure und Wasser eine Zeit lang gelinde erhitzt: es entwickelte sich eine be-

*) Siehe *l'Institut, No. 158, 159, 164, 165, 166, 167, 185 u. 190.*

trächtliche Menge kohlensaures Gas, die Flüssigkeit wurde sehr braun, und was sie als organische Substanz aufgelöst enthielt, war grösstentheils ein brauner Extractivstoff; es fand sich keine Spur Gerbstoff und Gallussäure darin. 2) Eben so führte auch die Behandlung mit Quecksilberoxyd nicht zum Zweck. 3) Galläpfelpulver, Braunstein und Wasser wurden kalt zusammengemengt und in eine verschlossene Flasche hingestellt: durch die auch hier entstehende reichliche Entbindung von kohlensaurem Gase war der Stöpsel nach einigen Stunden hinausgeschleudert worden, die Flüssigkeit war sehr braun, schmeckte wenig oder nicht zusammenziehend, gab mit Gallert kaum eine Trübung, fällte aber das Eisen grauschwarz; verdampfend wieder aufgelöst, verlor sich diese Reaction, und Aether zog aus dem Evaporat weder Gerb- noch Gallussäure aus, färbte sich auch nicht. In einem andern Falle, wo das Gemenge längere Zeit gestanden hatte und zuletzt einige Minuten erwärmt worden war, färbte die Flüssigkeit die Eisenoxydauflösung schmuzig grau und gab auch einen so gefärbten Niederschlag; beim Eindampfen bildete sie einen hell kaffeebraunen Niederschlag; aus dem Evaporat nahm Wasser jetzt wenig auf, dagegen löste Natron- oder Kalicarbonatflüssigkeit den Rückstand vollkommen auf zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Diese gab, mit Salzsäure versetzt, einen humusartigen Niederschlag, doch blieb die Flüssigkeit noch braun. Jener wässrige Auszug des Evaporats wurde durch Eisensalz nicht verändert, dagegen durch Quecksilberoxydul- und Silbernitrat, Bleiacetat, Baryumchlorid stark gefällt, und Hydrothionammoniak schlug ihn schmuzig fleischfarben nieder. 4) Fast reine Gerbsäure wurde mit Braunstein und Wasser kochend behandelt, so dass die Flüssigkeit von 2 zu 2 Minuten geprüft wurde: die zunächst bräunlich-gelb, dann bräunlich gewordene Flüssigkeit fällte das Eisensalz erst grauschwarz und blieb grau getrübt, dann schwarzblau, dann grau bis graugrün, endlich nicht mehr. Das mit Braunstein, Schwefelsäure und Wasser behandelte Galläpfelpulver wurde, nachdem es mit Wasser und Weingeist extrahirt worden war, mit etwas verdünnter Phosphorsäure digerirt: die stark kaffeebraune Flüssigkeit erzeugte mit Eisonoxydauflösung einen grauschwarzen Niederschlag. Die mit Weingeist verdünnte Phosphorsäure färbte sich gleichfalls dunkelbraun und fällte Eisensalz reichlich und grauschwarz. Eben

so verhielten sich auch die Extractionen, welche mittelst Kleesäure und Wasser und Kleesäure und Weingeist gemacht wurden. Ferner wurde die mit Kleesäure und Wasser digerirte Masse im Wasserbade eingedampft, wobei sie aufschäumte und Kohlensäure entwickelte, eingetrocknet und theils mit Alkohol, theils mit Aether-Weingeist digerirt. Die schwach gefärbten Auszüge verdampft, mit Wasser behandelt und mit Eisenoxydsalz versetzt, färbten diess nur schwach bräunlich-grau, nur in einem Falle auch etwas schwärzlich. Kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Kali extrahirten aus jener mit Kleesäure eingetrockneten Masse auch nur sehr weniges, dagegen war der ätzkalische Auszug stark braun gefärbt. Der obige durch Eisensalz bewirkte grauschwarze Niederschlag wurde mit destillirtem Wasser gewaschen, darauf in Wasser vertheilt und reichlich mit Schwefelwasserstoffgas durchströmt: es bildete sich Schwefeleisen und die Flüssigkeit färbte sich braun. Eisensalz färbte und fällte sie wieder grauschwarz. Die Behandlung mit Leim zeigte, dass sie keine Gerbsäure enthielt; aber es konnte auch mittelst absoluten Alkohols keine Gallussäure aus dem Evaporat ausgeschieden werden, sondern es verhielt sich die in Rede stehende Substanz so, dass ich sie nur für einen künstlich erzeugten, das Eisensalz grau bis bräunlich-schwarz fällenden Extractivstoff halten konnte, von welcher Art oder ähnlicher Art er sich in vielen Kräutern und Blättern der Bäume findet, obschon er häufig als Gerbstoff bezeichnet wird. — So gelang es mir bis jetzt nicht, auf diese Oxydationsweise Gallussäure darzustellen, sondern die Gerbsäure wurde in Extractivstoff, oxydirten Extractivstoff, endlich in eine humusartige Masse verwandelt. 5) Es wurde Chromsäure mit der Auflösung der (unreinen) Gerbsäure schwach erhitzt: die Flüssigkeit wurde sogleich braun-chocoladenfarben, bei hinreichender Chromsäure und Erhitzung entwickelte sich Kohlensäure, und der Gerbstoff wurde so zerstört, dass weder Eisenauflösung noch Gallerte eine Reaction zeigten. 6) Fast wasserhelle Gerbsäureauflösung wurde mit Sauerstoffgas abgesperrt: nach 24 Stunden zeigte sich noch keine Einwirkung, weder war die Flüssigkeit gefärbt, noch zeigte sich eine Absorption des Gases. Dagegen veränderte sich dieses in Galläpfelinfusum, noch mehr ein Galläpfeldecoct unter dem längeren Einflusse der Atmosphäre oder auch

des Sauerstoffgases so, dass es erst das Eisensalz grauschwarz, dann grünlich-braun, dann schwärzlich-braun färbt und fällt, endlich aber nicht mehr oder nicht merklich darauf reagirt. 7) Diese Veränderung, oder richtiger, Zerstörung der Gerb- und Gallussäure erleidet das Decoct der Galläpfel auch binnen längerer Zeit in einer verschlossenen Flasche, und nur ein sehr reichlicher Zusatz von Weingeist scheint sie aufzuheben. Ein kleiner Zusatz von Aether scheint besonders conservirend zu wirken. 8) Ein Chinainfusum wurde mit Braunstein ein Weilchen gekocht: es entwickelte sich keine Kohlensäure, auch konnte ich sonst keine Veränderung bemerken; nach längerer Digestion aber färbte die Flüssigkeit die Eisenoxydauflösung bräunlich-gelb. Auf diese Versuche, aus welchen sich nur einige nicht unwichtige Vermuthungen ziehen liessen, folgten einige andere über die Wirkung einiger desoxydirenden Körper auf Gerbsäure und Gerbsäure enthaltende Substanzen. 9) Eisengrünendes Chinaextract wurde eine kurze Zeit mit Phosphor digerirt: die Flüssigkeit grünte das Eisensalz schwächer und zeigte einen Stich in's Bläulichgraue; nach längerer Digestion mit Phosphor zeigte sich die Flüssigkeit so weit verändert, dass sie mit dem Eisensalz eine graue bis weissgraue Fällung gab. Ein solcher Versuch wurde auch 10) mit der eisenbläuenden Gerbsäure und der Gallussäure angestellt: es zeigte sich keine Veränderung. 11) Es wurde das mit Eisenoxydauflösung versetzte bräunlich-grüne Infusum von *Mentha piperita* mit Schwefelwasserstoffgas einige Stunden durchströmt: die Flüssigkeit war fast farblos geworden, ohne dass sie einen Niederschlag erlitt; die Reaction des Kaliumeisencyanürs zeigte, dass das Eisensalz zu Oxydulsalz geworden war; nachdem die Flüssigkeit an der Luft eine Zeit lang gestanden hatte, begann sie sich wieder grünlich zu färben. Fügt man zu dem Aufguss der *Mentha pip.* oder *crispa* (die Pflanzen blühten noch nicht) verhältnissmässig nur wenig Eisenoxydsalz, so entsteht eine grünliche oder schwärzlich-grüne Trübung und Fällung. Bei reichlichem Zusatz entsteht ein reichlicher schwarzer oder doch grauschwarzer Niederschlag. 12) Gerbsäure- und Gallussäure-Auflösung wurde eine Zeit lang mit Zinnfolie, Quecksilberamalgam, schwefligsaurem Kali behandelt, so dass das erwärmte Gemenge dann und wann umgeschüttelt wurde: es entstand keine merkbare Verän-

derung. Aus jenen Versuchen folgt, dass die Gerb- und Gallussäure sich durch den indirecten Einfluss des Sauerstoffs sehr rasch verändere, dass es wahrscheinlich sei, dass die Bildung von Gallussäure in einem verschlossenen Galläpfelinfusum oder Decoct (vgl. *Robiquet a. a. O.*) wohl aus einer Abgabe von Sauerstoff eines leicht desoxydablen Stoffs (Extractivstoffs?) an die Gerbsäure resultirt. Eine solche vermittelte Oxydation dürfte überhaupt nur im organischen Körper stattfinden; sie wäre vergleichbar dem Process der Bildung der Schwefelsäure bei der Verbrennung des Schwefels: das Salpetergas nimmt den Sauerstoff in sich und giebt ihn nun an die schweflige Säure u. s. w.

LXXV.

Erleichterung des Studiums der unmittelbaren organischen Mischungsveränderungen durch chemische Mittel, und Einiges über das Vorkommen des Amylons.

Vom

Prof. HÜNEFELD, in Greifswald.

Es wäre sehr wichtig für das Studium der materiellen organischen Veränderungen, wenn man in den chemischen Prüfungen organischer Gebilde gleichen Schritt halten könnte mit den mikroskopischen Beobachtungen, zumal es eine der wichtigsten Aufgaben der physiologischen Chemie ist, in der Untersuchung organischer Substanzen das festzuhalten, was man unter einfachen organischen Stoffen oder unmittelbaren organischen Principien oder Arten der organischen Substanz zu verstehen habe, und ferner die Möglichkeit der Bildung eigenthümlich scheinender oder anscheinend präexistirender Bestandtheile durch die Einwirkung der Luft und des Wassers, so wie der modificirenden Einwirkung der mehr oder weniger indifferenten Extractionsmittel ein stetes Augenmerk sein muss. In Bezug auf die Fragen der organischen Chemie und Physiologie, worin der stoffliche Unterschied zwischen diesem und enem Pflanzentheil, in dieser und jener Entwickelungszeit, zwischen dieser und jener Gattung, Species und Varietät liege, wie sich das aufgenommene Nahrungsmittel der Pflanze von

der Wurzel bis zur Blüthe und so fort verändere, erscheinen mir die chemischen Prüfungen an der Pflanze selbst ein sehr wichtiges Desiderat. Es ist für dasselbe bisher nur wenig geschehen. Die meisten organischen Bestandtheile gestatten freilich die angedeutete Untersuchungsweise nicht; aber in Bezug auf das Amylon und den Gerbstoff ist sie doch leicht zu handhaben. Ich will zunächst einige eigene Untersuchungen dieser Art anführen: 1) Eine *Asclepias syriaca*, welche bekanntlich stark milcht, auch das Obere der Wurzel milcht noch etwas, wurde mittelst eines feinen Messers von den *radiculis* an bis zum Blüthenstand hinauf aufgeschnitten, darauf mittelst eines Pinsels mit einer Auflösung von Jodkalium bestrichen, und nachdem diese eingesogen worden, wurde die Pflanze in ein hohes Glas gesteckt, in welchem sich mit atmosphärischer Luft vertheiltes Chlorgas befand: Sowohl *radix* als *radiculae* wurden blau bis blau-schwarz, aber wo der Trieb zum Stengel abging und in diesem selbst zeigte sich keine Spur Amylon; es zeigte sich vielmehr das Amylon vor dem Triebe wie abgeschnitten. Wir haben eine Analyse dieser Wurzel von Feneulle, nach welcher sie auch Amylon enthält.

Die mikroskopische Beobachtung der Vertheilung und Gruppirungder Amylonkörperchen wurde durch diese chemische Hülfe sehr erleichtert. *Iris hortensis* und Meerrettig wurden auf dieselbe Weise geprüft: auch hier zeigte sich das Amylon vor den Triebstellen wie abgeschnitten. In den Samen dieser Pflanzen findet sich kein Amylon. Auf vorstehende Weise wurden Getreidepflanzen von verschiedener Entwickelungszeit geprüft, das Amylon zeigte sich nur erst im Samen und auch nur erst kurz vor seiner Reife. Eine Kartoffelpflanze, vor der Blüthe, wurde längs aufgeschnitten, so dass auch die kleinsten Knollen von eines Hirsekorns Dicke halbirt wurden: Die, wie angegeben, angestellte Prüfung zeigte nur in den Knollen, und noch in den allerkleinsten, Amylon. Da es nun meine Zeit nicht gestattete, solche in ihrer nothwendigen Ausdehnung sehr zeitraubenden Versuche fortzusetzen, so übertrug ich diese Arbeit einem meiner Zuhörer, der zugleich Botaniker ist, Hrn. Stud. med. C. Classen. Aus seinen bis jetzt fortgesetzten Prüfungen, in angegebener Art, folgt, dass sich das Amylon nicht in den Stengel hineinzieht, sondern vor dem Triebe des-

selben in andre Substanzen umwandelt. Nach dem Verzeichniss der Pflanzenanalysen in L. Gmelin's Chemie finde ich nur eine Ausnahme: Raab giebt 25 p.C. Amylon in der frischen Wurzel von *Phaseolus vulg.* an, dessen Bohnen bekanntlich ziemlich viel Amylon enthalten. Die fingersdicke, leicht zerreibliche und weisse Wurzel war aber von einer Pflanze, die im September erfroren und im October wieder ausgeschlagen war. In der gesunden Wurzel der Pflanze fand ich kein Amylon. Die Wurzeln der *Syngenesia*- und *Tetradynamia*-Gewächse hatten sich nach Classen's bisherigen Versuchen amylonlos gezeigt, dagegen enthielten viel Amylon die Wurzeln von *Triglochin maritimum*, *Plantago major* und *media*, die Orchideen, Irideen, Ranunculaceen; die Rumex-Wurzeln zeigten wenig Amylon, die der knollenlosen Solaneen und Umbellaten keins. Habe ich bei der Durchsicht der bisherigen Pflanzen-Analysen nichts übersehen, so scheint es ein Resultat derselben, dass, wenn die Wurzel Amylon enthält, die Samen nichts davon haben, und umgekehrt, ist der Samen amylonhaltig, so ist keins in der Wurzel. Mit Ausnahme der im Stamme Amylon enthaltenden Sagopalme (*Sagus Rumphii*) und der cryptogamischen Gewächse: *Usnea plicata* und *barbata*, *Borrera ciliaris* und *furfuracea*, *Ramalina fraxinea* und *fastigiata*, *Sticta pulmonacea*, *Bacomyces roseus*, *Cetraria islandica*, *Roccella tinctoria*, welche Moosstärkmehl, letztere, nach der Reaction des Jods, auch gemeines Stärkmehl enthalten, giebt es nur wenige Gewächse, die im *Caudex ascendens* Amylon enthalten; es sind auch in der Regel nur sehr geringe Antheile, und ihre Wurzeln und Samen scheinen amylonlos zu sein. Es gehören hierher die Rinden von *Pinus sylvestris*, *Populus nigra*, *Laurus Massoy*, *Geoffroya surinamensis* und *jamaicensis*, *Quillaia Soponaria*, *Drimys Winteri* und die *Paratodo*-Rinde; ferner das Kraut von *Chenopodium ambrosioidis*, *Achillea Millefolium*, *Galeopsis villosa*, *Teucrium marum*, *Atropa Belladonna*, *Rubus Chamaemorus*, *Coriaria myrtifolia*, *Calendula officinalis*. Auch in den Blüthen der *Calendula off.* ist nach Geiger Amylon, ich finde auch, dass sie, zerschnitten, mit Jodkaliumauflösung bestrichen und dann in Chlorgas gesteckt, bläulich werden; noch deutlicher ist die Reaction, wenn man die Blüthen zuvor durch

Wasserdämpfe erweicht; das *receptaculum* enthält keine Spur Amylon. Nach **Beetz** und **Ludewig** enthalten auch die Blüthen von *Papaver Rhoeas* Amylon. Weiterhin habe ich in verschiedenen Blüthen Amylon gefunden, s. einen Aufsatz darüber *in diesem Journ.* Bei *Trapaeolum majus* fand ich Spuren von Amylon auch im Stengel, ausser in den Petalen und Samen; in der Wurzel findet sich keins.

Vom Hopfen wird angegeben (**Payen**, **Chevallier** und **Pelletan**), dass die ausgewachsenen Stengel kein Amylon, wohl aber die Stengel der Schösslinge eine Spur Amylon enthalten. Nur der holzige Theil der Wurzel, da wo sie dem Stengel zunächst liegt, enthält Amylon.

Nach **Raspail** enthält im Herbst der alte Knollen der einheimischen Salep kein Amylon, der junge sehr viel; während der Blüthe scheint das Stärkmehl in beiden zu fehlen. Im übrigen giebt es viele Pflanzen, in denen das Amylon ganz fehlt.

Die Vertheilung des Gerbstoffs in einem Gewächse ist durch eine schwache Eisenoxydauflösung leicht zu verfolgen; doch ist hierbei Rücksicht zu nehmen auf das Verhalten einiger andern Stoffe, besonders gewisser Extractivstoffe, welche mit dem Eisensalz, wenn auch nicht schwärzlich, doch in der Art farbig werden, dass die Reactionen leicht verwechselt werden können. Man muss dann eine Leimauflösung zu Hülfe nehmen und durch eine gute Loupe entscheiden, ob sich Gerbstoff-Leim-Coagula gebildet haben, die man sehr wohl unterscheiden kann.

An einem einen Zoll starken Stamm einer Akazie fand ich weder in der Wurzel noch in der Rinde und dem Holz eisenbläuenden Gerbstoff; es zeigten sich nur um das Mark herum gerbstoffführende Canäle. Hat man sich von der Abwesenheit des Gerbstoffs überzeugt, so kann man mittelst verdünnter Lösungen von Kalicarbonat die Vertheilung oder die Oertlichkeit des leicht oxydablen Extractivstoffs verfolgen; bestreicht man z. B. einen durchschnittenen Apfel mit dieser Flüssigkeit, so wird sich die Färbung dieses Stoffs (bei den verschiedenen Aepfeln verschieden: dunkeler sowohl bis braun) zeigen.

Auf solche Weisse können noch manche andere Reagen-

tien angewendet werden, um den Beobachtungen mit bewaffnetem Auge zu Hülfe zu kommen. Wenn diess nun auch nicht neu ist, so verdient gleichwohl der Gegenstand für die so förderliche Verbindung der mikroskopischen Untersuchung mit der chemischen Prüfung eine besondere empirische Entwickelung, ganz besonders für das so hochwichtige Studium der organischen Metamorphosen. Es ist die physiologische Entwickelung der unmittelbaren Anwendung der chemischen Mittel auf das organische Gebilde, wofür in der neueren Zeit manches Wichtige geleistet worden ist, weniger aber in phytophysiologischer als zoophysiologischer Hinsicht. Irre ich nicht, so haben wir nur derartige Untersuchungen in ersterer Beziehung vom *Lycopodium*, durch Fritsche, von der Holzfaser, durch Schleiden. In Bezug auf die thierischen Gebilde habe ich viele Untersuchungen der angedeuteten Art unternommen, deren Resultate ich später bekannt machen werde; in Bezug auf pflanzliche Organisation habe ich mich bisher nur mit den Petalen beschäftigt, ihrer Farben wegen. Von hieraus muss ich auf zwei sehr wichtige Mittel aufmerksam machen, die schweflige Säure und den Aether; ich habe von ihrem Nutzen in diesem Journal bereits gesprochen.

Was die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen anlangt, so haben wir nur von Sprengel physiologisch-chemische Untersuchungen der angedeuteten Art. Nach Mollerat giebt das Kartoffelkraut vor der Blüthe beim Einäschern viel mehr kohlensaures Kali als später. In Bezug auf die Kräuter empfehle ich zur schnellen Einäscherung den Handgriff, dass man das Vegetabil auf einer sehr flachen Platinschale, welche in eine eiserne Schale eingesetzt wird, über Kohlengluth behandelt, wenn es die Aufgabe gilt, die verschiedenen Quantitäten Alkali und Eisensalz in verschiedenen Pflanzentheilen darzulegen. Incinerirt man Blätter, Blüthen und dgl. in dem äussern Saum des Lichtes, so färbt sich derselbe bläulich durch das Kali, und ich habe mich davon überzeugt, dass man oft als Kochsalz in der Pflanzenasche aufführt, was Chlorkalium war. Es wäre sehr wünschenswerth, die verschiedenen Strandpflanzen dieser einfachen Probe zu unterwerfen.

LXXVI.

Bemerkungen über die Erhaltung der organisirten oder lebensfähigen organischen Substanzen.

Vom

Prof. HÜNEFELD, in Greifswald.

Es ist ein wesentlicher Unterschied zwischen der Abhaltung der Zersetzung einer organischen Substanz und der Erhaltung der Lebensfähigkeit eines organischen Keims oder eines organischen Individuums. Eines der sichersten Mittel, ein organisches Product vor Veränderung zu bewahren, ist die vollkommene Austrocknung, d. h. vollständige Wegnahme des hygroskopischen Wassers, durch welches bei den organischen Substanzen, die leicht zur Selbstentmischung geneigt sind, noch immer eine allmählige Veränderung vermittelt wird. Wir finden hierbei, dass einige organische Veränderungen der Art vorzugsweise oder auch allein nur durch die Feuchtigkeit bedingt sind, andere vorzugsweise nur durch die Luft, so dass die Feuchtigkeit nur für deren Beginn erfordert wird; und man dürfte wohl diese Unterschiede zusammenhalten mit den Beziehungen der verschiedenen Metalle zur Luft oder zur Feuchtigkeit, die wir ganz besonders durch von Bonsdorf kennen gelernt haben. Noch ein Umstand der Veränderung der organischen Substanzen, wenigstens sehr vieler, kommt hinzu: dass nämlich manche (an der Luft getrocknete) organische Substanzen sich durch Abgabe des Sauerstoffs des einen Bestandtheils an den andern verändern, ganz besonders, wenn schon mehr oder weniger Säure präexistirt, und diese nur einen basischen Stoff sich zu erzeugen strebt. — Von jener ersten Veränderungsweise hat man in der neuern Zeit das interessante Beispiel der blausäurehaltiges, ätherisches Oel producirenden Zusammenwirkung von Amygdalin und Emulsin kennen gelernt; von der zweiten Veränderungsweise kennt man unzählige Fälle, zu der dritten rechne ich die Veränderungen, dass sich viele mässig ausgetrocknete organische (gemengte) Substanzen trotz dem sichern Ausschluss der Luft doch nicht für lange Zeit unverändert erhalten. Der Grund dieser Veränderung ist eigentlich noch ununtersucht geblieben: höchst

wahrscheinlich besteht er darin, dass leichtoxydable Extractivstoffe, welchen sich der Gerbstoff anschliesst, andere organische Stoffe desoxydiren. Wir hätten also dann der Veranlassungen zu Zersetzungen oder Entmischung der organischen Stoffe vier: a) Oxygenirung durch den atmosphärischen Sauerstoff, b) Wasseraufnahme aus der Atmosphäre und dadurch vermittelte Zersetzung, c) disponirende Verwandtschaft einer freien Säure oder aciden Stoffs, d) Desoxydation der einen Substanz durch die andere. Diese Veränderungen wären nun auch den Oxydationsverhältnissen anorganischer Körper, namentlich denen der Metalle, in Bezug auf Sauerstoff und Wasser analog. Als sehr wichtige näher hierher gehörige Beispiele der Möglichkeit der Erhaltung der Lebensfähigkeit der organischen Gebilde für längere Zeiten haben wir 1) die Keimfähigkeit von Samen, die entschieden viele Jahrhunderte in einem trockenen, thonigen Erdreich gelegen hatten und aus einem Sarge genommen worden waren, 2) das Erhaltenwordensein der Lebensfähigkeit einer Zwiebel, die man in der Hand einer ägyptischen Mumie fand, 3) das Erwachen einiger getrockneten Infusorien, namentlich der der *Philudina roseola* (nach Hrn. Dr. Creplin's Beobachtung) und des *Macrobiotus Hufelandii*, beim Aufweichen mit Wasser, nach langer Zeit, 4) die mehrjährige Erhaltung der Impfmaterie in hermetisch verschlossenen Glasröhren, nachdem sie zuvor eingetrocknet worden war. Es wäre von keinem geringen Interesse und Nutzen, Samen, die sich nicht länger als 1 bis 2 Jahre keimfähig erhalten, für lange Jahre zu conserviren. Dass diess wahrscheinlich sehr gut gelingen werde, lässt sich aus verschiedenen bezüglichen Thatsachen vermuthen. Damit darüber experimentell entschieden werde, erbat ich mir vor einigen Jahren von dem Gärtner des hiesigen botanischen Gartens verschiedene Samen, die sich, wie er meinte, in der Regel höchstens 1 bis 2 Jahre keimfähig hielten: *Papaver somnif.*, *Chelid. fimbriat.*, *Nicotiana glauca*, *Scrophularia altaica*, *Ocym. Basil.*, *Digitalis purpurea*, *Aubrietia deltoidea*, *Nesaea triflora*, *Tamarix german.*, *Campanula specul.*, *fl. ros.*, *Melissa offic.*, *Calandrinia citiata*, *Verbasc. Blatt.*, Majoran und Thymian. Diese Samen wurden bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Glocke über ausgeglühtem Chlorcalcium getrocknet und so lange in diesem Raum gelassen, als sie noch

an Gewicht abnahmen, darauf in Glasröhren gethan und diese hermetisch verschlossen. Nachdem sie nun 2 Jahre gelegen haben, habe ich sie gesäet, und siehe da! sie kamen sämmtlich zum Keimen. Im nächsten und in den folgenden Jahren werde ich darüber weiter berichten; doch wünschte ich, dass auch von Andern, namentlich in Bezug auf nahe liegende ökonomische Desiderate, dieser Gegenstand verfolgt werde.

Blechkasten mit wohlausgetrocknetem Thon gefüllt, möchten sich wohl vorzüglich eignen, Sämereien lange keimfähig zu erhalten. Vergl. auch über den Transport von Pflanzen und Samen in Lehm- und hermet. Verschluss *Froriep's Notizen, März 1838.*

LXXVII.

Ueber die Chlorschwefelsäure und das Sulfamid.

Von

V. REGNAULT.

(Compt. rend. T. VII, p. 895.)

Man erhält die Chlorschwefelsäure in beträchtlicher Menge, wenn man trocknes Chlor und ein Gemenge von ölbildendem Gase und schwefliger Säure in einen Ballon treten lässt, und zwar ein solches Gemenge, wie man es erhält, wenn man Schwefelsäure auf sehr starken Alkohol einwirken und die entwickelten Gasarten durch zwei Flaschen mit concentrirter Schwefelsäure streichen lässt. Die Vereinigung der Gase bewirkt eine bedeutende Temperaturerhöhung, und es condensirt sich ein äusserst flüssiges Liquidum, von einem lebhaften und erstickenden Geruch. Diese Flüssigkeit ist ein Gemenge der holländischen Flüssigkeit und einer neuen Substanz, welche ich Chlorschwefelsäure nenne *(acide chloro-sulfurique)*.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $SO_2.Cl_2$. Es ist also Schwefelsäure, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch ein Doppelatom (Aequivalent) Chlor vertreten ist. Die Dichtigkeit des Dampfes ist 4,652. Diess führt zu derselben Anordnung der Atome wie in der Schwefelsäure.

Die Chlorschwefelsäure ist in Beziehung auf die schweflige und die Schwefelsäure dasselbe, was das Chlorkohlen-

oxydgas in Beziehung auf das Kohlenoxydgas und die Kohlensäure ist.

In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich in Chlorwasserstoffsäure und in Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Alkalien tritt diese Zersetzung noch viel schneller ein.

Ammoniak übt eine sehr merkwürdige Wirkung auf die Chlorschwefelsäure aus; es bildet damit Salmiak und Sulfamid $SO_2 . N_2 H_4$, welches dem Oxamid entspricht ($C_2 O_2 . N_2 H_4$).

Das Sulfamid ist eine pulverförmige weisse, an der Luft zerfliessliche Masse, welche sich leicht in Alkohol und Wasser löst. Die Auflösung fällt weder Barytsalze noch Platinchlorid. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet sie keine Veränderung. Ein Gemenge von Sulfamid und Chlorbaryum kann aufgelöst Monate lang aufbewahrt werden, ohne sich zu trüben. Wenn man indessen das Gemenge bis zum Kochen erhitzt, namentlich mit einem Ueberschusse an Chlorwasserstoffsäure, so sieht man die Auflösung sich trüben und schwefelsauren Baryt niederfallen; indessen geht die Umwandlung des Sulfamids in schwefelsaures Ammoniak bei der Siedhitze sehr langsam vor sich.

Von Neuem habe ich die Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorkohlenoxydgas untersucht und habe gefunden, dass sich dabei nicht, wie man geglaubt hat, ein besonderes Salz bildet, sondern ein Gemenge von Salmiak und Carbonamid $CO N_2 H_4$, welches nicht Harnstoff ist. Das Carbonamid ist an der Luft nicht zerfliesslich, löst sich leicht in Wasser auf; die Auflösung fällt das Barytwasser nicht. Mit concentrirten Mineralsäuren erzeugt es ein eben so lebhaftes Aufbrausen wie das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak; indessen bewirken die verdünnten Mineralsäuren und die Pflanzensäuren, wie Essigsäure, Oxalsäure, keine Kohlensäureentwicklung; erst nach einiger Zeit sieht man in der Flüssigkeit einige Blasen von Kohlensäure entstehen. Die Existenz der Kohlenschwefelsäure $SO_2 Cl_2$ scheint mir alle Zweifel zu heben, welche noch über die Zusammensetzung der Substanzen erhoben werden könnten, welche man nach Hrn. H. Rose mit den Namen chromsaures Chromsuperchlorid *(bichrômate de perchlorure de chrôme)* und wolframsaures Wolframchlorid *(bitungstate de perchlorure de tungstène)* etc. etc. bezeichnet.

Die Chromsäure ist der Schwefelsäure isomorph, und eben

so wie diese letzte Säure kann sie 1 Aeq. Sauertoff mit 1 Aeq. Chlor vertauschen uud eine der Chlorschwefelsäure entsprechende Chlorchromsäure bilden. Uebrigens muss ich bemerken, dass Hr. Persoz der Erste gewesen ist, der die Zusammensetzung des chromsauren Chromchlorids von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet hat.

LXXVIII.

Vermischte Notizen.

Von

R. F. MARCHAND.

1. *Angebliches Vorkommen des Titans im menschlichen Körper.*

Der englische Chemiker O. Rees giebt an, sowohl im Blute als in den Nebennieren einen geringen Titangehalt gefunden zu haben (*Philos. Magaz. T. V. p. 398*). Da ich mich vor einiger Zeit mit der Untersuchung des Blutes beschäftigte, unternahm ich es, die Richtigkeit dieser Angabe zu prüfen. In der Asche von einem Pfunde menschlichen Blutes konnte ich eben so wenig eine sichere Reaction auf Titan erhalten, wie in der Asche eines Paares Nebennieren, in welcher Eisenoxyd mittelst des Löthrohres leicht entdeckt wurde. Aus dem Umstande, dass Titan in der anorganischen Natur so häufig ein Begleiter des Eisens ist, liesse sich freilich auch vermuthen, dass dasselbe in dem thierischen Körper neben dem Eisen auftreten könne, eine Idee, welche Hr. Alexander v. Humboldt schon vor 40 Jahren geäussert hat (Vid. *Gereizte Muskel- und Nervenfaser Bd. II, p. 118. Note*); indess ist, wenigstens bis jetzt, diese Vermuthung wohl noch nicht mit Sicherheit bestätigt.

2. *Nachträgliche Notiz über die Auflöslichkeit des Quecksilberoxydes in Wasser.*

Frühere Versuche von mir (*Poggend. Ann. B. XXXXII, p. 459.*) haben festgestellt, dass das Quecksilberoxyd, auf gewöhnlichem Wege aus dem salpetersauren Salze bereitet, in Wasser etwas auflöslich sei. Hr. F. Boudet hat seitdem dasselbe von dem *Mercurius praecipitatus per se* nachgewiesen (*Dies. Journ. Bd. XIV, p. 248*). Durch die Güte des Hrn. Prof. H.

Rose erhielt ich eine kleine Quantität dieses Präparats, welches dieser Gelehrte aus Hennell's Händen empfangen hatte. Das krystallinische Oxyd sass noch auf der innern Oberfläche des Glasgefässes, in welchem es bereitet worden war. Es verhielt sich gegen kaltes und heisses Wasser eben so, wie es Boudet a. a. O. beschreibt, woraus denn hervorgeht, dass es in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in heissem auflöslich ist.

3. *Leichte Darstellung der wasserfreien Phosphorsäure.*

Diese Verbindung, welche man öfter anwenden würde, wenn man sie sich mit Leichtigkeit in grösserer Menge verschaffen könnte, stellt man mit eben so wenig Schwierigkeit wie die wasserfreie Schwefelsäure auf folgende Weise dar.

Auf eine sehr grosse Porcellanschale setzt man ein kleines Stativ (Becherglas, Porcellantiegel etc.), welches man mit einer kleinen Porcellanschale, einem Tiegeldeckel u. dgl. bedeckt. Auf dieses kleine Schälchen legt man einige Stücke trocknen Phosphor und setzt sodann auf die Schale eine grosse tubulirte Glasglocke von mehreren Quart Inhalt. Den Tubulus verschliesst man mit einem Korkpfropfen, durch welchen zwei Glasröhren gehen, von denen die eine weit ist, nahe bis auf die kleinen Schälchen herabreicht und durch einen Kork verschlossen werden kann; die andere eng und ausserhalb knieförmig gebogen ist.

Die dünne Röhre verbindet man mit einem Apparat, aus welchem man trocknes Sauerstoffgas entwickelt, am besten mit einer Retorte, in welcher man chlorsaures Kali erhitzt. Bequemer lässt man das Gas aus dem Gasometer ausströmen und trocknet es durch Chlorcalcium und Schwefelsäure in einem Liebig'schen Kaliapparat ganz vollständig. Man entwickelt anfangs Sauerstoff, um die atmosphärische Luft aus der Glocke auszutreiben, und entzündet dann den Phosphor mit einem heissen Eisenstabe durch die weite Glasröhre. Ist aller Phosphor verbrannt, so wirft man durch dasselbe weite Rohr neuen Phosphor nach, welcher immer auf das kleine Schälchen fallen muss. Eben so kann man die Retorte leicht wechseln, wenn alles chlorsaure Kali zersetzt ist. Wird die Glocke zu heiss, so hält man einige Zeit inne, bis sie sich hinreichend abgekühlt hat, da sie sonst unvermeidlich

springt. Man kann sich auf diese Weise in sehr kurzer Zeit eine bedeutende Menge dieser Säure in fast reinem Zustande verschaffen. Aus einem Viertelpfund Phosphor bekam ich über ein halbes Pfund wasserfreie Säure. Da bei gut geleiteter Verbrennung fast gar kein Dampf entweicht, so eignet sich dieser Versuch sehr gut zu einem Collegienexperiment, und zwar einmal, die Verbrennung des Phosphors in Sauerstoffgas, und dann, die Darstellung dieser Säure zu zeigen. Mit einem Löffel kehrt man die wollige Säure schnell von der Glocke und der Schale zusammen und bewahrt sie in wohlverschlossenen Gefässen auf.

4. *Wiederholte Analyse des Phloridzins.*

Ich habe das Phloridzin von Neuem einer Analyse unterworfen, und zwar wählte ich dazu ein Präparat, welches von der höchsten Reinheit war. Die Analyse wurde mit Hülfe des Sauerstoffes angestellt. Das vollkommen lufttrockene Salz wurde bei 100° im luftleeren Raume getrocknet, es verloren dabei 1,245 Gr. der Krystalle 0,083 Gr. Wasser. Diess sind 6,66 % Wasser. In einem früheren Versuche hatten 0,572 Gr. Substanz 0,039 Gr. Wasser verloren, gleich 6,81 % *). Darauf wurden 0,462 Grm. der Verbrennung mit Kupferoxyd unterworfen, während Sauerstoff durch die Röhre geleitet wurde. Dabei erhielt ich:

0,955 Gr. Kohlensäure
0,231 Gr. Wasser.

Diess beträgt:

57,13 % Kohlenstoff
5,55 % Wasserstoff.

Damit stimmen die Analysen, welche ich mit Erdmann zusammen, und die Erdmann allein angestellt hat, überein, eben so die von Petersen:

	Petersen.	Erdm.	Erdm. u. M.	M.
C	56,95	57,67	57,08	57,13
H	5,82	5,89	5,61	5,55
O	37,22	36,44	37,31	37,32.

Wir berechneten früher daraus die Formel $C_{14} H_{17} O_7$.

Abgesehen davon, dass die Wasserstoffatome in ungerader Zahl in dieser Verbindung sein würden, so lässt sich auch

*) Dies. Journ. Bd. XV, p. 306.

diese Formel nicht mit dem Wassergehalt in Uebereinstimmung bringen. Sehr genau passt die Formel:

$$C_{12}H_{14}O_6.$$

Diese giebt nämlich:

12C =	917,2200	57,17
14H =	87,3265	5,44
6O =	600,0000	37,39
	1604,5465	100,00.

In dem krystallisirten Phloridzin ist diese Verbindung mit 1 Atom Wasser verbunden:

$C_{12}H_{14}O_6$ =	1604,5465	93,45
$H_2\ O_1$ =	112,4795	6,55
	1717,0260	100,00,

was mit den angeführten Versuchen sehr gut übereinstimmt.

LXXIX.

Ueber Metall-Legirungen, besonders über die Legirung aus Kupfer und Zink.

Von

KARSTEN *).

Die unter dem Namen des Messing eine häufige Anwendung findende Legirung des Kupfers mit Zink ist längst bekannt, denn so alt die Kenntniss vom Kupfer ist, eben so weit reicht auch die Kunde vom Messing. Erst seit etwa vier Jahrhunderten weiss man indess, dass das Messing eine Legirung aus Kupfer und Zink ist. Als eine aus festen und unabänderlichen Verhältnissen seiner Bestandtheile zusammengesetzte Legirung kann jedoch das Messing nicht betrachtet werden, indem man auf den Messinghütten dem Kupfer um so mehr Zink zuzusetzen pflegt, je reiner beide Metalle von fremden Beimischungen sind. Reines Kupfer kann 1 bis 2½ p.C. Zink im Messing mehr aufnehmen als unreines Kupfer und wird doch noch ein besseres Product liefern als dieses. Im Allgemeinen lässt sich annehmen, dass das verkäufliche Messing aus 71,5 Kupfer und 28,5 Zink, und das sogenannte Rothmessing (der Tomback),

*) Verhandlungen der Berliner Akademie der Wissenschaften.

welcher gleichfalls auf den Messinghütten dargestellt wird, aus 84,5 Kupfer und 15,5 Zink besteht. Unter allen Legirungen des Kupfers mit Zink, von 6 Mischungsgewichten Kupfer und 1 M. G. Zink an, bis zu gleichen Mischungsgewichten beider Metalle, giebt es keine Legirung, die grössere Festigkeit besässe als das gewöhnliche Messing und der Tomback. Die Legirung aus gleichen M. G. beider Metalle ist schon so spröde, dass sie sich unter den Walzen und unter den Hämmern nicht mehr zu Blechen ausdehnen lässt, ohne durch starke Risse unbrauchbar zu werden. Die reine messinggelbe Farbe scheint gewissermaassen in Verbindung mit der Festigkeit derjenigen Metallgemische zu stehen, bei denen das Verhältniss des Zinkes zum Kupfer grösser wird, als es im Messing vorhanden ist. Die röthliche Farbe des Rothmessings lässt sich aus dem überwiegend vorwaltenden Verhältnisse des Kupfers erklären, welches seine eigenthümliche rothe Farbe geltend macht. Aber diese rothe Farbe der Legirungen kommt wieder viel stärker zum Vorschein, wenn das Verhältniss des Zinkes zum Kupfer grösser wird wie bei dem Messing. Bei einem Verhältnisse von 1 M. G. Zink zu 2 M. G. Kupfer (das Messing besteht etwa aus 2 M. G. Zink zu 1 M. G. Kupfer) tritt die rothe Farbe der Legirung schon stark hervor, und bei gleichen Mischungsgewichten beider Metalle ist sie am lebhaftesten. Dass eine Legirung aus 50 Theilen Kupfer und 50 Th. Zink bedeutend dunkler ist und ungleich mehr Roth in der Färbung zeigt, als ein aus 80 Th. Kupfer und 20 Th. Zink zusammengesetztes Metallgemisch, verdient alle Aufmerksamkeit und entbehrt einer genügenden Erklärung. Merkwürdig ist das chemisch-elektrische Verhalten dieser Legirungen. Alle Legirungen aus Kupfer und Zink, in welchen nicht mehr Zink als 1 M. G. desselben mit 1 M. G. Kupfer verbunden ist, scheinen sich gegen Säuren, sowohl für sich als in der galvanischen Kette, nicht anders zu verhalten als reines Kupfer. Schwerlich hätte man erwarten können, dass das Zink seinen ausgezeichnet starken elektrisch-positiven Charakter auch dann noch gänzlich zu verlieren scheint, wenn es nur mit einem gleichen M. G. Kupfer verbunden ist. Nach der gewöhnlichen Annahme hätte die Auflösbarkeit des Zinkes in Säuren durch die Verbindung mit Kupfer, besonders wenn letzteres nicht in grösserer Menge als in gleichen M. G.

beider Metalle vorhanden ist, sogar erhöht werden müssen, weil sich das Kupfer in Combination mit dem Zink ausgezeichnet negativ verhält. Aber alle diese Legirungen reagiren gar nicht auf die Kupfersalze und lösen sich in den Säuren entweder gar nicht oder gänzlich, aber niemals theilweise auf; sie verhalten sich wie reines Kupfer, und der Zinkgehalt der Legirung bleibt, wenn er auch bis zu 50 p. C. steigt, ganz unthätig.

Unter den Legirungen aus Zink und Kupfer, bei denen das Zink den vorwaltenden Bestandtheil ausmacht, giebt es keine einzige, die hinreichende Festigkeit zur Bearbeitung unter den Walzen und Hämmern besässe. Alle Legirungen von 11 M. G. Zink und 10 M. G. Kupfer an, bis zu denen aus 9 M. G. Zink und 1 M. G. Kupfer, sind so spröde, dass sie zum Theil nicht einmal zum Guss oder zur Darstellung von gegossenen Waaren brauchbar sind. Den höchsten Grad der Sprödigkeit besitzen die Gemische aus $1\frac{1}{2}$ und aus 2 M. G. Zink zu 1 M. G. Kupfer. Diese Gemische haben muschlige Bruchflächen und sehen Schwefelmetallen ähnlicher als einem Gemisch aus zwei Metallen. Das Kupfer scheint seinen färbenden Einfluss noch bis zu dem Verhältnisse von 1 M. G. zu $1\frac{1}{2}$ M. G. Zink zu äussern; dann aber, und vielleicht noch etwas früher, verschwindet die röthliche Färbung gänzlich und wird durch eine blaugraue verdrängt.

Die Legirungen, in denen das Verhältniss der gleichen Mischungsgewichte beider Metalle durch einen grösseren Zinkgehalt derselben überschritten ist, verhalten sich ganz anders als die vorigen zu den Säuren und zu den Kupfersalzen. Sie zersetzen die letzteren und ändern sich dabei ganz in Kupfer um. In den Säuren, in welchen das Kupfer und die Legirungen bis zu gleichen M. G. von Kupfer und Zink nicht aufgelöst werden, lösen sich die Legirungen auf, jedoch in dem Verhältniss langsamer und schwieriger, je grösser der Kupfergehalt ist. Weil die Legirungen aber auf die Kupfersalze reagiren, so schlagen sie das von den Säuren mit aufgelöste Kupfer wieder nieder. Wenn daher weniger Säure angewendet wird, als zur Auflösung der Legirung erforderlich ist, oder wenn die Auflösung in einer Säure stattfindet, welche das Kupfer nicht angreift; so giebt im ersten Falle die Legirung so viel Zink ab, als zum Niederschlagen des aufgelösten Kupfers erforderlich ist, und im letzten Falle bleibt der ganze Kupfergehalt der Legi-

rung als ein braunrothes Pulver, ohne metallischen Glanz, so vollständig zurück, dass sich in der Flüssigkeit keine Spur von Kupfer auffinden lässt. Aus dem Verhalten aller dieser Legirungen lässt sich der Schluss ziehen, dass sie wahre chemische Verbindungen und nicht etwa Gemenge von einer bestimmten Legirung mit dem im Ueberschusse vorhandenen Metall sind. Alle Gemische, die nur etwas mehr als 1 M. G. Zink zu 1. M. G. Kupfer enthalten, würden, wenn sie Gemenge wären, von den Säuren, namentlich von der Schwefelsäure und von der Salzsäure, nur theilweise aufgelöst werden können. Die Säuren würden den Ueberschuss an Zink auflösen und die nach einem bestimmten Verhältniss zusammengesetzte in der Säure unauflösliche Legirung zurücklassen müssen. Eben so würden die Gemische die Kupfersalze nur theilweise, nämlich in so fern als sie einen Ueberschuss an Zink enthalten, zersetzen können. Aber die Auflösung dort und die Zersetzung hier sind ganz vollständig. Es ist immer merkwürdig, dass die verdünnte Schwefelsäure, welche das Kupfer gar nicht angreift, eine vollständige Auflösung in Metallmischungen mit Zink bewirkt, in welchen über 24 p.C. Kupfer enthalten sind. Es ist nicht zweifelhaft, dass bei der unter dem Namen der Scheidung durch die Quart bewirkten Scheidung des Goldes vom Silber durch Salpetersäure, ein ähnliches Verhalten der Gold- und Silber-Legirungen zur Salpetersäure stattfindet, wie die Legirungen von Kupfer und Zink zur Schwefelsäure darbieten. Dass dort die Salpetersäure durch das Gold von der Einwirkung auf das Silber, so wie hier die Schwefelsäure durch das Kupfer von der Einwirkung auf das Zink, auf eine rein mechanische Weise abgehalten würde, wenn die Mischung dort zu wenig Silber und hier zu wenig Zink enthält, ist eine Erklärungsart, die jetzt schwerlich mehr befriedigen kann.

Die Kupfersalze werden von den Legirungen aus Kupfer und Zink nicht zersetzt, so lange dieselben keinen grösseren Zinkgehalt haben als derjenige ist, welcher dem gleichen M. G. beider Metalle entspricht. Aber bei einem nur unbedeutend grösseren Zinkgehalt tritt sogleich die Reduction der Kupfersalze ein, und diese hört nicht etwa auf, wenn die Legirung einige Zeit lang wirksam gewesen ist, sondern sie schreitet so lange fort, bis die Legirung vollständig zerlegt ist. Wäre das Me-

tallgemisch bei diesem Process nur durch den überschüssigen Gehalt an Zink wirsam, so würde ein Zeitpunct eintreten müssen, wo die Legirung zu dem Verhältniss von gleichen M. G. Zink und Kupfer gelangt ist, also zu einem Verhältniss, bei welchem, wenn es ursprünglich vorhanden ist, eine Einwirkung auf die Kupfersalze gar nicht mehr stattfindet. Diess Verhalten der Kupfer- und Zink-Legirungen gab Veranlassung zu der Untersuchung, ob Legirungen aus anderen Metallen vielleicht ein ähnliches Gesetz befolgen möchten. Es fand sich, dass Legirungen von Kupfer und Silber die Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd nicht zersetzen, wenn der Silbergehalt der Legirung etwa 78 p.C. oder darüber beträgt. Das Kupfer, welches bekanntlich das salpetersaure Silberoxyd mit derselben Heftigkeit zersetzt, mit welcher der Kupfervitriol durch Zink zerlegt wird, verhält sich ganz unthätig in den Legirungen mit Silber, so lange es nicht in einem grösseren Verhältniss als in dem von 22 p.C. in der Metallmischung vorhanden ist. Geht der Kupfergehalt des Silbers über dieses Verhältniss hinaus, so tritt die Reduction des Silbers aus der salpetersauren Auflösung sogleich ein, jedoch um so schwieriger und langsamer, je ärmer an Kupfer die Legirung ist. Diese wird dabei in derselben Art vollständig zersetzt, in welcher es bei den Legirungen von Kupfer und Zink mit den Kupfersalzen der Fall ist, so dass das legirte Silber die Zerlegung des salpetersauren Silberoxydes immer noch bewirkt, wenn die Legirung auch schon ungleich mehr als 78 p.C. Silber enthält, in so fern dieses Verhältniss nur kein ursprüngliches gewesen ist. Eine Legirung aus gleichen Mischungsgewichten Silber und Kupfer besteht aber aus etwa 77,2 p.C. Silber und 22,8 Kupfer, so dass sich die Legirungen aus Silber und Kupfer zu den Silbersalzen genau so verhalten, wie die Legirungen aus Zink und Kupfer zu den Kupfersalzen.

Sehr wahrscheinlich wird sich bei allen Verbindungen von zwei Metallen, besonders von solchen, die in einem starken elektrischen Gegensatz zu einander stehen, allgemein das Verhalten zeigen, dass das eine Metall in der Legirung bis zu einem gewissen und bestimmten Mischungsverhältniss das andere gegen die Einwirkung derjenigen Säuren schützt, in denen das eine von beiden nicht auflöslich ist; dass bei einem jenes Verhältniss

übersteigenden Gehalt des in der Säure auflöslichen Metalles, auch das andere von der Säure mit aufgenommen wird, und dass die Salze, welche das negativere Metall mit den Säuren bildet, von dem positiveren Metall in der Legirung, bis zu einem gewissen Mischungsverhältniss mit dem negativen Metall, gar nicht zersetzt werden, dass aber über dieses Verhältniss hinaus die Zersetzung der Salze durch das positivere Metall dergestalt eintritt, dass die Legirung selbst vollständig dabei zerlegt wird.

Auffallend ist der Einfluss, den sehr geringe Beimischungen von anderen Metallen auf die Festigkeit eines Metalles zu äussern vermögen. Sehr geringe Beimischungen von Kupfer, Blei, Eisen, Quecksilber und Zinn vermindern die Festigkeit des Zinkes in einem mehr oder weniger bedeutenden Grade, und beschleunigen oder verzögern die Auflösung in Säuren. Sehr wenig Kupfer und sehr wenig Eisen, dem Zink beigemischt, beschleunigen die Auflösung. Nächst dem Quecksilber vermindert besonders das Blei die Auflösbarkeit des Zinkes in verdünnter Schwefelsäure. Weil das im Handel vorkommende Zink fast niemals ganz frei von einem Bleigehalt ist, so eignet sich das ungereinigte Zink zum Volta'schen Apparat in der Regel besser als das in Schwefelsäure schneller auflösliche gereinigte Zink.

LXXX.

Vorläufige Notiz über die Purpursäure und ihre Salze.

Von

J. FRITZSCHE.

Die ersten ausführlichen Untersuchungen über die Zersezzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure, welche von Prout angestellt wurden, haben uns mit einem Körper bekannt gemacht, welcher, der schönen Purpurfarbe seiner Auflösung wegen, von seinem Entdecker mit dem Namen purpursaures Ammoniak belegt wurde. Dieser Name ist ihm jedoch in der neuesten Zeit durch die Herren Liebig und Wöhler streitig gemacht worden, welche diese schöne Verbindung als einen complicirten amidartigen Körper betrachten und Murexid nennen. Schon Prout aber hat gezeigt, dass man durch doppelte Wahl-

verwandtschaft aus seinem purpursauren Ammoniak andere purpursaure Salze darstellen kann; diese Untersuchungen jedoch scheinen den Herren Liebig und Wöhler unbekannt gewesen zu sein, denn sie erwähnen nur an einer Stelle ihrer an schönen Resultaten so reichen Abhandlung einer auf grossen Umwegen zu erhaltenden, dem Murexid ähnlichen, aber kalihaltigen Verbindung. Das Studium der auf höchst einfache Weise aus dem purpursauren Ammoniak darzustellenden purpursauren Salze hat mich nun zu der Ueberzeugung geführt, dass Prout's purpursaures Ammoniak wirklich als ein einfaches Salz betrachtet werden muss, und dass der Name Murexid durchaus zu verwerfen ist. Bei der Analyse dieses Körpers hat sich ergeben, dass die Herren Liebig und Wöhler einen bedeutenden Fehler in der Stickstoffbestimmung (gegen 3 p. C. zu viel) erhalten haben, und die Untersuchung des purpursauren Silberoxyds hat mich auf die richtige Formel für das Ammoniaksalz geführt.

Das bei + 100° getrocknete purpursaure Ammoniak besteht aus $C_{16}N_{12}H_{16}O_{11}$, und das bei + 130° getrocknete Silbersalz giebt $\dot{A}g + C_{16}N_{10}H_{10}O_{11}$. Nimmt man das Silbersalz als wasserfrei an, so wäre die Formel für das Ammoniaksalz $NH_3 + C_{16}N_{10}H_{10}O_{11}$; da es jedoch wahrscheinlich ist, dass das Ammoniaksalz Ammoniumoxyd enthält, so müsste es als $\dot{N}H_4 + C_{16}N_{10}H_8O_{10}$ betrachtet werden, und die Formel für die Purpursäure wäre also entweder $C_{16}N_{10}H_8O_{10}$, oder $C_{16}N_{10}H_{10}O_{11}$.

Hoffentlich wird ein fortgesetztes Studium der purpursauren Salze, mit welchem ich beschäftigt bin, die Frage entscheiden, ob das eine Atom Wasser zu den Bestandtheilen der Säure gehört, oder ob das Silbersalz als wasserhaltig betrachtet werden muss.

Die Purpursäure selbst existirt, eben so wie die unterschweflige Säure, nur in ihrer Verbindung mit Basen, und sie ist wohl zu unterscheiden von dem durch Säuren aus ihren Salzen gefällten Körper, welchem ursprünglich der Name Purpursäure beigelegt wurde, und welchen die Herren Liebig und Wöhler Murexan nennen. Der Name Pupursäure ist jedoch so charakteristisch, dass man besser thut, ihn für die in den Salzen enthaltene Säure beizubehalten, als die Nomenclatur durch einen neuen Namen noch mehr zu compliciren.

LXXXI.

Ueber die Zusammensetzung der Flüssigkeit, welche sich aus dem comprimirten Leuchtgase absetzt.

Von

J. P. COUERBE.

(*Compt. rend. T. VII, p. 947.*)

Aus meinen Untersuchungen ergiebt sich, 1) dass die Zersetzung der Harze durch eine hohe Temperatur ein Leuchtgas erzeugt, welches mit eigenthümlichen Dämpfen beladen ist, die man verdichten kann, wenn man das Gas einem starken Drucke aussetzt; 2) dass diese obige Substanz, gehörig untersucht, mehrere Kohlenwasserstoffe liefert, in welchen der Wasserstoff constant ist, der Kohlenstoff in den äusserst einfachen Verhältnissen sich ändert, wie 1, 2, 3, 4, 5, etc.

3) Dass fünf neue Kohlenwasserstoffe existiren, welche bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig sind, und in die der Wasserstoff zu 4 Volumen, der Kohlenstoff zu 4, 5, 6, 7, 8 Volumen eingeht.

4) Dass das aus dem comprimirten Leuchtgase entstehende Oel nach Faraday's und meinen Untersuchungen neun gut charakterisirte Kohlenwasserstoffe enthält, nämlich: das Benzin, den Vierfachkohlenwasserstoff (*Tétracarbure*), bei 0° flüchtig, die Naphtha, den Vierfachkohlenwasserstoff, bei 30° flüchtig, den Fünffachkohlenwasserstoff, den Sechsfachkohlenwasserstoff, den Siebenfachkohlenwasserstoff, flüchtig bei 100°, den Achtfachkohlenwasserstoff und den Vielfachkohlenwasserstoff (*le Polycarbure*).

LXXXII.

Ein neues silberhaltiges Fossil in Mexico.

Vor Kurzem ist ein neues Silberfossil, *silberhaltiges Manganperoxyd*, in Mexico bei Santa Ynez, unweit Real del Monte, welches ein sehr vortheilhaftes Silberausbringen verspricht, aufgefunden worden. Es enthält nach Percival in 100 Th.:

Manganperoxyd	30,6
Eisenoxyd	12,5
Kieselerde	21,0
Thonerde	17,6
Kalkerde	1,2
Wasser	16,7
Silber	0,4.

Dieses Erz kann, meiner Meinung nach, da es sich wegen des Mangangehaltes sehr leichtflüssig zeigen muss, sogleich in die Bleiarbeit genommen werden. Es enthält wahrscheinlich irgend ein Silberfossil in der Gebirgsart *eingemengt*. In derselben Gegend Mexico's wird auch noch ein ähnliches silberhaltiges Mineral, *Jabon* genannt, gefunden. Es ist Steatit mit eingemengten schwarzen Erztheilen, aus Manganperoxyd und Eisenoxyd, reich an Silber, bestehend. Es enthält nach Johnson in der Tonne = 20 Cent. 185 Unzen = 23 Mark 4 Loth, d. i. à Cent. über 13 Loth Silber. S. *The London and Edinburgh philosophical Magazine. Third series. No. 61. April 1838. p. 279.* Lampadius.

LXXXIII.

Ueber den Niederschlag des Quecksilberchlorids durch Eiweiss *).

Die Meinungen der Chemiker über diesen Niederschlag sind sehr getheilt; während sich die einen Orfila's Ansicht anschliessen, es sei derselbe aus Eiweiss und Calomel gebildet, haben andere die, welche Bostock zuerst aufgestellt hat, nämlich, dass er Quecksilberchlorid und Eiweiss enthalte. F. Rose hat zu zeigen gesucht, es sei weder Calomel noch Sublimat darin enthalten, sondern Quecksilberoxyd (*Pogg. Annal. XXVIII, p. 136*). Diese Ansicht ist auch die richtige. Vor längerer Zeit habe ich darüber Versuche angestellt, deren Resultat ich dem Prof. Joh. Müller in einem Schreiben mittheilte: — — „Bei dieser Gelegenheit habe ich die Verbindung, „welche durch Sublimat und Eiweiss entsteht, näher untersucht. „Sie ist in keinem Falle aus Calomel und Eiweiss zusammen- „gesetzt, enthält aber auch keinen Sublimat, sondern Quecksil- „beroxyd. Die freie Säure, welche sich in der abfiltrirten Flüs- „sigkeit findet und auf die Anwesenheit des Calomels zu deu-

*) Vgl. d. J. Bd. 16, 146.

„ten schien, wird so viel einfacher erklärt." (*Müller's Archiv 1839. p. 88.*) R. F. Marchand.

LXXXIV.
Lite arische Nachweisungen.

Ann. der Physik u. Chemie. Von Poggendorff. 1838. No. 11.

Ueber die bei Verbrennung verschiedener einfacher und zusammengesetzter Substanzen entwickelte Wärme. Aus dem Nachlasse von Dulong (Uebersetzung).

Ann. der Physik etc. No. 12.

Untersuchung des Gigantoliths. Von Trolle Wachtmeister.
Ueber Käsestoff im Blute. (Dr. F. Simon hat im Blute Käsestoff gefunden. Die Blutkügelchen bestehen nach ihm nur aus Käsestoff und Blutroth.)

Repertorium f. d. Pharm. Von Buchner. Bd. XV, Heft. 2.

Ueber die Zersetzung des doppelt-chromsauren Kali's durch Weinsäure. Von Winkler.
Ueber das Verhalten von Brom, Jod, Chlor; Brom- Jod- Chlorkalium und Brom- Jod- und Chlorsäure gegen Reagentien. Von F. Simon.
Untersuchung eines Darmsteines aus dem Dickdarm eines Fuhrmannspferdes. Von Demselben.
Noch einige Worte über Arsenikreduction durch Wasserstoffgas. Von Demselben.
Die Geschmackserscheinungen. Von Zenneck.

Literatur.

Systematische Encyclopädie und Methodologie der theoretischen Naturwissenschaften. Von Dr. Gustav Suckow, ordentl. Honorar-Professor zu Jena. Halle bei Schwetschke u. Sohn, 1839. 8. 313 S.
Taschenbuch der Maass- u. Gewichtskunde etc. Von F. W. Schneider, Professor der Mathematik. Berlin bei Herbig, 1838. 8. 636 S.
Physiologisch-toxikologische Untersuchungen über das Coniin. Von A. Ch. A. Poehlmann, Dr. Erlangen 1838, bei J. J. Palm und Ernst Enke. 8. 2½ Bog.

Berichtigung.

In der Abhandlung über sächs. Hüttenproducte im 4. Hefte dieses Journals sind S. 195, Z. 13, v. o. hinter „chlorsaurem Kali" die Worte „und Chlorwasserstoffsäure", und Z. 2, v. u., hinter Kali „in verdünnter Chlorwasserstoffsäure", desgl. auch im Originale einzuschalten; auch ist Z. 12, v. u., statt: „Die letztgenannten beiden Substanzen" „Kohlenstoff und Kiesel" zu lesen.

LXXXV.

Chemische Untersuchungen über die Vegetation, zur Entscheidung, ob die Pflanzen Stickstoff aus der Atmosphäre aufnehmen.

Von

BOUSSINGAULT.

Zweite Abhandlung *).

(Compt. rend. VII, p. 889.)

In dieser zweiten Abhandlung führe ich die neuen Untersuchungen an, welche ich von dem Gesichtspuncte aus unternommen habe, die in dem ersten Theile meiner Arbeit erhaltenen Resultate festzustellen. Hierauf untersuche ich, ob die entwickelten Pflanzen von vollkommener Organisation Stickstoff aufnehmen, wenn sie verpflanzt und in einem Boden gebaut werden, welcher vollkommen aller organischen Materie beraubt ist.

Die Versuche, welche im letzten Jahre angestellt wurden, haben bewiesen, dass der Klee, erzeugt und cultuvirt in einem Sande, welcher vorher bis zur Rothglühhitze erwärmt worden war, bei seiner Entwickelung eine gewisse Quantität Stickstoff aufnimmt, welche wahrscheinlich aus der Atmosphäre herrührt.

Indem ich in diesem Jahre Erbsen, unter ganz gleichen Bedingungen ausgesäet, baute, habe ich dieselben Resultate erhalten; und noch mehr, ich hatte Gelegenheit, eine ganz unerwartete Thatsache festzustellen. Diese ist, dass die Erbsen unter ähnlichen Verhältnissen, während sie nur Luft und Wasser zur Nahrung hatten, doch blühten und Samen von vollkommener Reife trugen.

Uebersicht des Versuches.

		Kohlenstoff	Wasserst.	Sauerst.	Stickst.
Ausgesäete Erbsen	1,072 Gr.				
enthaltend:		0,515	0,069	0,443	0,046
Ernte	4,441 -				
enthaltend:		2,376	0,284	1,680	0,110
Zunahme		+ 1,861	+ 0,215	+ 1,237	+ 0,064.

*) Erste Abhandlung *Journ. Bd. XIV, p. 198.* Ausführlich befindet sich dieselbe in den *Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVII, p. s.* Der Auszug, welchen der Verfasser der Academie mitgetheilt hat, ist es, welcher, für die meisten Personen genügend, hier aufgenommen worden ist. d. R.

Es ergiebt sich aus diesem Versuche, dass 1,072 Gr. Samen während 99 Tagen der vollendeten Entwickelung, während der heissesten Monate, 3,369 Gr. an organischer Materie gewonnen haben.

Das Gewicht des im Samen enthaltenen Stickstoffes findet sich in der Ernte mehr als verdoppelt. Uebrigens ist das Verhältniss des Stickstoffes in der Ernte geringer als in den Samen, nämlich statt 4,3% N nur 3,6%.

Die ursprüngliche Materie, welche während des Wachsens der Pflanzen assimilirt worden ist, zeigt sich nicht genau als Wasser und Kohlenstoff; der Wasserstoff ist im Ueberschuss, und dieser ist so gross, dass man ihn nicht füglich einem Fehler in der Analyse zuschreiben könnte.

Anbau des entwickelten Klee's in einem unfruchtbaren Boden.

Die Kleepflanzen wurden auf einem Felde gesammelt, welches das letzte Jahr besäet worden war. Am 28. Mai wurde der Klee in Sand gepflanzt, während der atmosphärische Staub abgehalten wurde *). In den ersten Tagen war die Vegetation welk, bald aber erlangte sie eine merkwürdige Kraft. Gegen den 8. Juli erschienen die Blüthen, am 15. war ihre Farbe schön hochroth. Am 1. August wurde der Versuch unterbrochen, die Wurzeln hatten sich nicht entwickelt.

*) Der Apparat, welchen Hr. B. zu diesem Zwecke anwendet, besteht im Wesentlichen aus einem Aspirator. Dieser communicirt mit einer Glocke, welche drei Tubuli hat, von denen der eine mit dem Aspirator, der zweite mit einem Liebig'schen Apparat, in dem sich destillirtes Wasser befindet, in Verbindung steht, während durch den dritten die Pflanze mittelst eines eingesetzten Rohres angefeuchtet werden kann. Wird der Apparat in Thätigkeit gesetzt, so wird dieses Rohr mit einem Stöpsel verschlossen. Die Glocke wird über die Pflanze gestülpt und unten an die Unterlage festgekittet. Wird der Aspirator in Thätigkeit gesetzt, so geht die Luft durch den Liebig'schen Apparat und wird ihres Staubes dort beraubt. Durch das ausgeflossene Wasser kann man sehr leicht die Menge der eingetretenen Luft bestimmen. Hr. B. liess täglich 5—600 Litr. Luft durchstreichen. Nach einem Monat, wo 15000 Litr. Luft durchgegangen waren, hatten sich 3 Milligrammen Staub abgesetzt (*Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVII, p. 33.*) M.

Uebersicht des Versuches.

Der verpflanzte Klee hatte trocken u. ohne Asche gewogen	0,884
Nach 63 Tagen wog die Ernte	2,264
Zunahme während der Cultur	1,080.

	Kohlenstoff	Wasserst.	Sauerst.	Stickst.
Vor d. Cultur enth. d. Pflanze	0,384	0,048	0,419	0,033
Nach der Cultur	1,200	0,145	0,863	0,056
Unterschied	+ 0,816	+ 0,097	+ 0,444	+ 0,023.

So hat der Klee in 2 Monaten der Entwickelung auf Kosten der Luft und des Wassers seine ursprüngliche Materie verdreifacht, die Menge des Stickstoffes fast verdoppelt.

Entwickelung des Hafers in reinem Wasser.

Die Untersuchungen über den Weizen, welche ich in meiner ersten Denkschrift angeführt habe, geben der Vermuthung Raum, dass während des Keimens und der Entwickelung diese Cerealie in einem des Düngers beraubten Boden keinen Stickstoff aufnähme. Wirklich enthielt der geerntete Weizen nicht mehr, nicht weniger Stickstoff als die ursprüngliche Aussaat. Den 20. Juni wurden mehrere Haferpflanzen vor dem Einflusse des Staubes geschützt, mit ihren Wurzeln in reines destillirtes Wasser gesetzt. Den 10. August trugen die Pflanzen vollkommen reife Samen.

Uebersicht des Versuches.

Vor d. Versuch wogen die Pflanzen ohne Asche u. trocken	1,560
Die Ernte wog	3,118
Zunahme während der Cultur	1,558.

	Kohlenst.	Wasserst.	Seraust.	Stickst.
Vor d. Vers. enth. d. Pflanze	0,827	0,106	0,568	0,059
Nach 41 Tagen d. Vegetation	1,500	0,193	1,372	0,053
Unterschiede	+ 0,673	+ 0,087	+ 0,804	— 0,006.

Dieses Experiment, weit entfernt, eine Zunahme von Stickstoff zu zeigen, giebt vielmehr einen geringen Verlust dieses Körpers.

Meine Untersuchungen scheinen also festzustellen, dass unter mehrern Bedingungen gewisse Pflanzen geeignet sind, Stickstoff aus der Luft aufzunehmen. Aber unter welchen Umständen diess geschieht und welches der Zustand dieses Elements ist, in welchem es aufgenommen wird, darüber wissen wir noch

nichts. In der That kann der Stickstoff unmittelbar in die Pflanzen übergehen, wenn die grünen Theile derselben geeignet sind, ihn zu binden. Auch kann der Stickstoff in die Pflanzen durch das mit Luft geschwängerte Wasser eintreten, welches die Wurzeln fortwährend aufsaugen. Endlich ist es möglich, dass, wie viele Naturforscher glauben, in der Luft eine sehr kleine Quantität ammoniakalischer Dämpfe existire.

LXXXVI.

Ueber den Einfluss der Nahrung der Kühe auf die Menge und chemische Zusammensetzung der Milch.

Von

BOUSSINGAULT und LE BEL.

(Compt. rend. VII, p. 1019.)

Die Versuche, von denen hier Nachricht gegeben wird, wurden in der Absicht unternommen, festzustellen, ob die von den Kühen genossenen Nahrungsmittel einen bemerkbaren Einfluss auf die Production der Milch und ihre chemische Zusammensetzung ausüben.

Die Meinungen der Agronomen hierüber weichen von einander ab, und wenn man sie vergleicht, so sieht man sehr bald, dass dieselben meist auf unvollkommene Beobachtungen gestützt sind. So hat man sich z. B. bei den Untersuchungen dieser Art meist darauf beschränkt, das spec. Gew. der Milch zu bestimmen, ohne zu suchen von den Veränderungen Rechenschaft zu geben, welche sie in ihrer Zusammensetzung erleiden könnte. Diess ist so wahr, dass wir nicht einmal eine vollkommene Analyse von der Kuhmilch besitzen.

Unsere Untersuchungen wurden nur aus rein praktischen Zwecken angestellt, und namentlich bezüglich auf das Gut, welches wir bewirthschaften; daher haben wir uns auf den Einfluss des Futters beschränkt, welches wir unsern Kühen zu geben pflegen.

In den Beobachtungen, von denen beifolgende Tafel eine Uebersicht gewährt, sieht man, dass die von den Kühen gelieferte Menge Milch fortwährend abnimmt. Diese Abnahme darf nicht auf das Regimen geschoben werden, da die Kühe, wenn

sie auch die Nahrung wieder erhielten, welche sie vorher erhalten hatten, doch nicht mehr die Menge der Milch gaben, wie früher. Die Abnahme dauerte fort.

Die Zeitdauer, welche nach dem Kalben der Kühe verflossen ist, scheint die vorherrschende Ursache der Verminderung der Milch zu sein. Diese Ursache ist so mächtig, dass sie den Einfluss, den die Natur der Nahrungsmittel ausüben könnte, verdecken kann.

Wirklich gestattet uns diese Arbeit, festzustellen, dass die Beschaffenheit der Nahrungsmittel keinen bemerkbaren Einfluss auf die Mengen und chemische Zusammensetzung (wir sagen nicht auf die Qualität) der Milch ausüben, im Falle die Kühe die Nahrungsäquivalente dieser verschiedenen Futterarten erhalten. Es leuchtet ein, dass, wenn man nicht das Gewicht des Futters nach dem der Aequivalente berechnete, man grosse Schwankungen in der Milchproduction wahrnehmen würde; diese Veränderungen würden indessen namentlich durch Vermehrung oder Verminderung des Nahrungsstoffes veranlasst werden. Man weiss z. B., dass die Kühe, welche im Winter auf eine einfache Ration Häcksel gesetzt sind, fast gänzlich aufhören, Milch zu geben, und dass sie nur sehr schwer auf ihr altes Maass zurückkommen; man begreift, dass man in einem solchen Falle die Wiederkehr und Menge der Milch den Eigenschaften des grünen Frühjahrfutters zuschreiben würde, während dieser Erfolg grossen Theils durch die wirkliche Vermehrung in der Menge des Nahrungsstoffes herbeigeführt wird. — In den Besitzungen, wo man ein wissenschaftliches Wirthschaftssystem befolgt, so dass man dem Vieh im Winter eine gesunde und hinlängliche Nahrung giebt, wird der Unterschied der Milchproduction im Sommer und Winter, wenn er wirklich existirt, in jedem Falle weniger bemerkbar sein. Diess sind die Resultate, welche aus den Versuchen folgen, die ein Jahr lang mit acht Kühen und sehr verschiedenen Nahrungsmitteln angestellt sind.

Tage nach dem Kalben.	Milch, während 24 Stunden gegeben.	Feste Theile in 100 Th. Milch.	Erhaltene Nahrungsmittel, entsprechend 15 Kilogrammen Heu.	Zusammensetzung der Milch.					Bemerkungen.
				Käse.	Butter.	Milchzucker.	Salze.	Wasser.	
	Litres.								Erste Reihe der Versuche. Landkühe.
1	5,0*)	21,6	Kartoffeln, Heu . . .	15,1	2,6	3,6	0,3	78,4	Die Milch war gleich nach dem Kalben genommen.
13	7,5	—	—	—	—	—	—	—	
24	10,6	11,2	Heu, grüner Klee . .	3,0	3,5	4,5	0,2	88,8	
35	12,0	13,1	Grüner Klee	3,1	5,6	4,2	0,3	86,9	
200	5,6	12,3	Heu	3,0	4,5	4,7	0,1	87,7	
207	6,0	12,4	Steckrüben	3,0	4,2	5,0	0,2	87,6	
215	5,6	12,9	Runkelrüben	3,4	4,0	5,3	0,2	87,1	
229	5,0	13,5	Kartoffeln	3,4	4,0	5,9	0,2	86,5	
240	3,6	—	Heu	—	—	—	—	—	
270	3,4	—	Kartoffeln	—	—	—	—	—	
290	3,5	12,5	Erdäpfel (*topinambours*)	3,3	3,5	5,5	0,2	87,5	Die Ration war gleich 1½ Aequivalent.
302	2,8	13,2	Heu und Oelkuchen .	3,4	3,6	6,0	0,2	86,8	
176	9,3	13,5	Kartoffeln, Heu . . .	3,3	4,8	5,1	0,3	86,5	Zweite Reihe, mit Schweizerkühen.
182	8,9	12,8	Heu, grüner Klee . .	4,0	4,5	4,0	0,3	87,2	
193	9,8	11,2	Grüner Klee	4,0	2,2	4,7	0,3	88,8	
204	7,6	12,6	Blühender Klee . . .	3,7	3,5	5,2	0,2	87,4	

*) Diese Milch gerann wie Eiweiss, doch unterschied sich der Käsestoff nicht von dem aus andern Proben. Die Analyse wurde gemacht, wie sie Hr. Peligot bei der Eselinnen-Milch angestellt hat. *Ann. de Chim. et de Phys.* **LXII**, 432.

LXXXVII.

Bericht über eine Abhandlung des Hrn. Edmund Frémy: Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften der Balsame.

Von

PELOUZE und **ROBIQUET** (Berichterstatter).

(Compt. rend. T. VII, No. 20, p. 826.)

Obgleich die Balsame seit sehr langer Zeit angewendet und in der Arzneikunde hochgeschätzt worden sind, so studirte man sie doch bis jetzt wenig von dem Gesichtspuncte ihrer innern Zusammensetzung und ihren Ursprunges; man hat unter diesem Namen eine Anzahl organischer Substanzen von ganz verschiedener Natur vereinigt. Dergleichen sind der Mecca-, Canada-, Perubalsam und andere mehr. Später wurde diese Benennung allein denjenigen Stoffen aufbehalten, deren Arom annehmlicher war und welche Benzoësäure enthielten. So beschränkt, waren die Balsame charakterisirt als Verbindungen der Harze mit flüchtigem Oel und Benzoësäure, und man hatte in dieser Classe nur die Benzoë, den Tolu-, den Perubalsam und den Storax.

Unverdorben war durch eigenthümliche Verfahrungsweisen dahin gelangt, mehrere Harze aus einem Balsam zu isoliren. Stoltze hatte bei einer genauen Untersuchung des schwarzen Perubalsams gefunden, dass derselbe namentlich aus einer Flüssigkeit gebildet werde, welche weder ein Oel noch ein Harz sei, und welche einen besonderen Namen verdient hätte, wenn man sie in anderen Balsamen fände. Diese wenigen Thatsachen mussten sehr unzureichend in einer Epoche erscheinen, in der die organische Chemie so viele Fortschritte macht und sich eine so grosse Anzahl geschickter Gelehrter damit beschäftigt. Hr. Edmund Frémy, dessen erste Arbeiten von der Academie so günstig aufgenommen worden waren, hat diese Lücken auszufüllen gesucht. Indem er von der vielleicht etwas gewagten Idee ausging, dass die Balsame ursprünglich alle flüssig wären, und dass ihre Verdickung und ihre Härte aus einer grösseren oder geringeren Veränderung hervorgehe, hat er vorzugsweise als den Typus des ursprünglichen Zustandes den schwarzen flüssigen Perubalsam gewählt.

Um die einzelnen Stoffe (*principes*) aus diesen zusammengesetzten Körpern zu isoliren, beginnt Hr. Frémy damit, den Balsam vollkommen in Alkohol von 36° zu lösen und dann dieser Tinctur eine alkoholische Solution von Kali hinzuzusetzen; der Balsam scheidet sich in zwei verschiedene Theile, der eine bleibt in der Auflösung, der andere fällt nieder und ist vorzüglich aus Alkali und Harz gebildet. Setzt man der Auflösung eine gewisse Menge Wasser hinzu, so scheidet man davon eine ölige Substanz, während die darüber stehende Flüssigkeit die Säure in Verbindung mit dem Kali zurückhält. Das erwähnte ölige Product wird in rectificirtem Steinöl aufgenommen, welches dasselbe löst und eine kleine noch damit verbundene Quantität Harz abscheidet.

Dieser so gereinigten Substanz, welche den Hauptbestandtheil des schwarzen Perubalsams bildet, hat Hr. Frémy den Namen *Cinnameïn* gegeben. Unglücklicherweise krystallisirt dieser Körper nicht und zersetzt sich bei seinem Siedpuncte; man hat daher keine Garantie, wie Hr. Frémy selbst bemerkt, seiner vollkommenen Identität. Dennoch bietet er, auf die angegebene Weise gereinigt, so merkwürdige Eigenschaften dar, dass er nothwendig die Aufmerksamkeit der Chemiker fesseln wird.

Das Cinnameïn ist eine leicht röthlich-braun gefärbte Flüssigkeit, macht auf Papier einen Fettfleck, ist von scharfem Geschmack, geruchlos, unlöslich in Wasser, schwerer als dasselbe, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht entzündlich und mit russender Flamme brennend. Beim Sieden nimmt es einen empyreumatischen Geruch an, und wenn man die Destillationsproducte in gebrochenen Mengen auffängt, so giebt die Analyse für jede von ihnen eine andere Zusammensetzung. Die Analyse des Cinnameïns selbst gab immer übereinstimmende Resultate, welche seine Zusammensetzung auf folgende Zahlen festzusetzen erlauben:

C	79,66
H	5,87
O	14,47
	100,00,

woraus Hr. Frémy die Formel $C_{72}H_{65}O_{10}$ *) ableitet.

*) Nach deutschen Atomgewichten.

Unter den bemerkenswerthesten Reactionen, welche das Cinnameïn darbietet, steht die oben an, welche aus der Einwirkung einer concentrirten kaustischen Kalilösung hervorgeht; augenblicklich, wenn diese beiden Körper zusammengebracht werden, entsteht eine hohe Temperatur und Verdickung des Cinnameïns. Nach einigen Stunden ist die ganze Masse in Wasser vollkommen auflöslich geworden, bis auf eine kleine Quantität Oel, welche auf der Oberfläche schwimmt. Wird diese Auflösung durch eine Säure zersetzt, so giebt sie einen starken Niederschlag, der sehr wenig in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol ist und in dicken Prismen krystallisiren kann. Diese Säure, hinreichend gereinigt und entweder allein oder in ihren Salzen analysirt, ist, wie Hr. Frémy erkannte, dieselbe wie die Zimmtsäure der Herren Dumas und Peligot.

So ändert sich das Cinnameïn allein unter Einwirkung des Kali's und des Wassers, ohne dass eine Entwickelung oder Absorption von Gas stattfände, in Zimmtsäure um und in ein öliges flüchtiges Product, welches leichter als Wasser ist, und welches Hr. Frémy mit dem Namen *Peruvin* belegt hat. Dieses besteht aus:

C	79,5
H	9,5
O	11,0
	100,0,

woraus die Formel $C_{18}H_{25}O_2$ folgt.

Hr. Frémy vergleicht diese Reaction mit einer wirklichen Verseifung, indem er zeigt, dass das Cinnameïn sich in 3 At. zimmtsaures Kali und 1 At. Peruvin umändert *).

Wenn man statt einer concentrirten Kalilösung Kalihydrat in Stücken anwendet, so sind die wesentlichen Resultate dieselben; jedoch ist die Reaction nicht langsam und allmählig, sondern heftig und augenblicklich; ausserdem entwickelt sich reines Wasserstoffgas, was in dem vorigen Falle nicht stattfand, so dass die Sachen sich verhalten, als wenn man auf Benzoyl-

*) 3 At. wasserfreie Zimmtsäure $(C_{18}H_{14}O_3)^3 = C_{54}H_{42}O_9 +$
Peruvin $C_{18}H_{25}O_2$
$C_{72}H_{67}O_{11}$.

Diess würde Cinnameïn mit 1 Atom Wasser sein, welches dabei aufgenommen werden müsste. M.

wasserstoff eingewirkt hätte, und, was noch bemerkenswerther ist, wenn man Benzoylwasserstoff seinerseits mit einer concentrirten Kalilauge in der Kälte behandelt, so findet ebenfalls die Bildung von benzoësaurem Kali statt, ohne dass Wasserstoff entwickelt und ohne dass Sauerstoff auf Kosten des Wassers aufgenommen würde. Hrn. Frémy ist dieser merkwürdige Umstand nicht entgangen; er wird sich später mit den Ursachen desselben beschäftigen.

Ein anderer Umstand, welcher beweist, eine wie nahe Beziehung zwischen dem Cinnameïn und dem Benzoylwasserstoff stattfindet, ist der, dass sich durch Einwirkung des Chlors auf Cinnameïn fast reines Chlorbenzoyl und nicht Chlorcinnameïn bildet. Ich sage *fast* reines Chlorbenzoyl, denn Hr. Frémy konnte nicht dahin kommen, das Chlorür frei von öliger Substanz zu erhalten, welche sich mit dem Chlor nicht verbindet. Der eine von uns (der Berichterstatter) hat eine ähnliche Beobachtung bei dem Benzoylwasserstoff gemacht, welcher gewisse Veränderungen erlitten hatte, was vielleicht darauf führen könnte, dass das Cinnameïn kein völlig homogener Körper wäre, wozu man noch mehr geneigt sein könnte, da Hr. Frémy gesehen hat, dass das Cinnameïn, einer Temperatur mehrere Grade unter Null ausgesetzt, neutrale Krystalle absetzt, welche sehr leicht schmelzbar, löslich in Alkohol und Aether sind und eine von dem Cinnameïn verschiedene Zusammensetzung haben, denn sie enthalten

$$\left.\begin{array}{ll} C & 82{,}1 \\ H & 5{,}9 \\ O & 12{,}0 \end{array}\right\} C_{18}H_{16}O_2 = C_{18}H_{14}O_2 + H_2,$$

also ein Körper, welcher die Eigenschaften und Zusammensetzung des Cinnamylwasserstoffes besitzt. Hr. Frémy sagt nicht, was aus dem Cinnameïn wird, wenn es dieser krystallinischen Substanz beraubt worden ist. Er bemerkt nur, dass es nicht immer denselben liefert, und diess ist ein Punct, auf den er noch einmal zurückkommen will.

Endlich zeigt das Cinnameïn eine sehr interessante Reaction, wenn es in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht wird. Augenblicklich wird es verändert und in ein Harz umgewandelt, welches in kochendem Wasser schmelzbar ist und auf diese Weise gereinigt werden kann. Dieses

Harz hat dieselbe Zusammensetzung wie alle die, welche sich in den Balsamen finden. Es besteht aus:

C	71,5
H	6,4
O	22,1
	100,0

oder $C_{72}H_{79}O_{17}$.

Von dem Cinnameïn unterscheidet es sich nur durch eine gewisse Anzahl Atome Wasser, welche es mehr besitzt: $C_{72}H_{65}O_{10} + 7H_2O$.

Die leichte Umwandlung des Perubalsams in Zimmtsäure macht die Präexistenz dieser Säure darin sehr wahrscheinlich, und in der That, die, welche man mittelst einer verdünnten Kalilösung daraus auszieht, ist von ganz gleicher Zusammensetzung.

Der schwarze flüssige Perubalsam ist also in seinem ursprünglichen Zustande zusammengesetzt namentlich aus zwei Substanzen. 1) Die eine flüssige, das Cinnameïn, kann sich umändern, sei es freiwillig und mit der Zeit oder durch Einfluss der Schwefelsäure, in ein Harz, welches sich von dem Cinnameïn nur durch die Anzahl der Elemente des Wassers unterscheidet.

2) Die andere feste, welche mit dem Cinnamylwasserstoff isomerisch ist und durch seine Oxydation Zimmtsäure giebt.

Der Tolubalsam, auf eben diese Weise behandelt, hat Hrn. Frémy ganz analoge Resultate geliefert, und er hat mit Recht daraus geschlossen, dass alle wirklichen Balsame ursprünglich eine ähnliche Zusammensetzung besitzen.

LXXXVIII.

Ueber einige neue kleesaure Doppelsalze.

Von

BUSSY.

(Journ. de Pharm. No. XII, Dec. 1838, p. 609.)

Kleesaures Eisenoxyd-Kali.

Dieses Salz wird sehr leicht in grossen Krystallen erhalten, welche die Gestalt schiefer Prismen mit einer rhombischen Basis haben. Ihre Farbe ist smaragdgrün, was um so merk-

würdiger ist, als die grüne Färbung im Allgemeinen bei den Salzen des Eisenoxyduls gefunden wird, während die des Eisenoxydes am gewöhnlichsten gelb oder roth gefärbt sind.

Ihr Geschmack ist zusammenziehend und etwas süsslich.

Sie effloresciren an der Luft, nehmen unter dem Einflusse des Lichtes eine gelbliche Farbe an. Diese Wirkung rührt von der theilweisen Reduction des kleesauren Eisenoxydes und von seiner Umwandlung in kleesaures Eisenoxydul her. Diese Veränderung findet schneller statt, wenn das Salz gepulvert ist. Das Pulver, das eine etwas grünlich-weisse Farbe besitzt, nimmt, wenn es dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, fast sogleich auf der Oberfläche eine ocherartige Farbe an. Endlich, wenn man das Salz in Wasser auflöst und die grüne Auflösung der Wirkung der Sonnenstrahlen aussetzt, so entfärbt es sich allmählig. Diese Färbung wird von einer Kohlensäureentwickelung und dem Fällen eines gelben Pulvers (kleesaures Eisenoxydul) begleitet, so dass das Licht in diesem Falle auf dieselbe Weise wirkt wie auf das reine kleesaure Eisenoxyd.

Der Wirkung der Hitze unterworfen, verliert das kleesaure Doppelsalz bei 100° sein Krystallwasser, welches sich auf 11 p.C. beläuft, nachher zersetzt es sich bei einer höheren Temperatur, wie das kleesaure Eisenoxyd-Natron, von dem ich sogleich sprechen werde.

Es ist in Alkohol unlöslich, in Wasser löslich. 100 Theile dieser Flüssigkeit lösen ungefähr 7 Theile bei gewöhnlicher Temperatur und gleiche Theile bei 100° auf. Die Auflösung hat eine grüne Farbe, röthet das Lackmuspapier und zeigt übrigens alle dem Kali und Eisenoxyd eigenthümliche Reactionen.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist 1 Atom Eisenoxyd, 3 At. Kali, 6 At. Kleesäure und 6 At. Wasser, oder 1 At. kleesaures Eisenoxyd, 3 At. kleesaures Kali und 6 At. Wasser. Seine Formel ist daher: $Fe_2O_3 + 3C_2O_3 + 3KO + 3C_2O_3 + 6H_2O$. Diese Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

1,69 Gr. krystallisirtes Salz verloren bei 100° 0,188 Gr. Wasser. Dasselbe Salz, durch Hitze völlig zersetzt, liess einen Rückstand, der aus Eisenoxyd und kohlensaurem Kali bestand. Dieser Rückstand wog 0,979 Gr. Bei der Behandlung mit Wasser wurde das kohlensaure Kali abgeschieden, der neue

Rückstand, welcher nur noch Eisenoxyd enthielt, wog, nachdem er von Neuem geglüht war, 0,270 Gr. Hieraus ergab sich die Zahl 0,709 Gr. als Gewicht des kohlensauren Kali's, und folglich war das des Kali's 0,4829.

Diese Zahlen konnten hinreichen, um die Menge der Kleesäure durch Subtraction zu bestimmen, sie wurde aber direct bestimmt durch Auflösung von 5 Gr. Salz in Wasser, Fällung des Eisenoxydes mit überschüssigem Ammoniak *), Sättigung der Flüssigkeit mit Salpetersäure und Fällung mit salpetersaurem Bleioxyd, wodurch 8,77 Gr. kleesaures Bleioxyd erhalten wurden, welche 2,20 Gr. Kleesäure entsprechen.

Bringen wir die Zahlen dieser Versuche auf 100 Theile des krystallisirten Salzes, so haben wir:

Eisenoxyd	16,00
Kali	28,62
Kleesäure	44,00
Wasser	11,12
	99,74.

Nun giebt aber die Formel $Fe_2O_3 + 3C_2O_3 + 3KO + 3C_2O_3 + 6H_2O$:

F_2O_3	978,409	15,94
$3KO$	1769,748	28,82
$6C_2O_3$	2717,250	44,26
$6H_2O$	674,874	10,98
	6140,281	100,00.

Man kann also gegen die angegebene Zusammensetzung durchaus keinen Zweifel hegen.

Die zuverlässigste Art, das kleesaure Eisenoxydkali zu bereiten und grosse Mengen davon zu erhalten, besteht darin, dass man eine Auflösung des doppeltkleesauren Kali's auf Eisenoxyd, oder noch besser auf überschüssiges Eisenoxydhydrat, reagiren lässt. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich durch Auflösung des Oxydes grün. Man filtrirt und lässt durch Erkalten krystallisiren, wobei man vermeidet, dass die Auflösung nicht der directen Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt bleibt. Wenn man statt des doppeltkleesauren das einfachkleesaure Salz oder das käufliche Sauerkleesalz gebraucht, so erhält man weit we-

*) Das Bleisalz durfte nicht direct in das kleesaure Doppelsalz gebracht werden, denn das kleesaure Bleioxyd würde in diesem Falle eine grosse Menge kleesaures Eisenoxyd mit sich nehmen.

niger vom Doppelsalze, und die Mutterlaugen scheiden sich weit schwieriger ab.

Diese Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$3KO + 6C_2O_3 + Fe_2O_3 = 3KO + 3C_2O_3 + Fe_2O_3 + 3C_2O_3.$$

3 At. doppeltkleesaures Kali. 1 At. Eisenoxyd 3 At. neutrales kleesaures Kali. 1 At. kleesaures Eisenoxyd.

Die Bildung dieses Doppelsalzes erklärt vollkommen die Wirkung des Sauerkleesalzes bei seiner Anwendung zur Entfernung von Rostflecken.

Kleesaures Eisenoxyd-Natron.

Das kleesaure Natron verbindet sich gleichfalls mit dem kleesauren Eisenoxyd und giebt ein Doppelsalz, das hinsichtlich der Farbe, Krystallform und Zusammensetzung ganz mit dem entsprechenden Kalisalze übereinkommt. Ein Theil Wasser löst davon 0,5 bei 20° C. und 1,7 bei 100° C. auf.

Man erhält es, wenn man, wie im vorhergehenden Falle, das Eisenoxyd mit einer Auflösung von doppeltkleesaurem Natron zusammenbringt. Statt letzterer kann auch ein Gemenge von 302 Theilen kohlensaurem Natron und 474 krystallisirter Kleesäure gebraucht werden.

Die Flüssigkeit wird sogleich grün. Ist sie concentrirt genug, so setzt sie beim Erkalten Krystalle ab.

Der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt, verliert das kleesaure Eisenoxyd-Natron sein Krystallwasser, welches sich auf ungefähr 12 p.C. beläuft.

Es zersetzt sich erst ungefähr bei 300°. Es entwickelt sich dann Kohlensäure, und das Doppelsalz wird in ein gelbes Pulver umgewandelt, welches ein Gemenge von kleesaurem Natron und kleesaurem Eisenoxyd-oxydul zu sein scheint. In einer höheren Temperatur zersetzt es sich vollständig.

Behandelt man das gelbe Pulver mit Wasser, so löst es sich zuerst auf, aber nach Verlauf einiger Augenblicke setzt die Auflösung kleesaures Eisenoxydul ab und hält kleesaures Eisenoxyd-Natron zurück.

Ich leitete die Zusammensetzung dieses Salzes aus folgenden Versuchen ab:

1,5 Gr. krystallisirtes Salz, bei 100° getrocknet, gaben 1,317 Gr. trocknes Salz und verloren folglich 0,183 Gr. Krys-

tallwasser. 1,317 Gr. wasserfreies Salz wurden durch Hitze an der Luft in einem Platintiegel zersetzt. Der feste Rückstand wog 0,797 Gr. Er bestand aus 0,26 Gr. Eisenoxyd, 0,537 Gr. kohlensaurem Natron, welche 0,3145 Natron entsprechen. Folglich wog die durch die Verbrennung zersetzte Kleesäure 1,317 Gr. — 0,5745 Gr. = 0,7425 Gr. Wenn man vorstehende Zahlen auf 100 Theile bringt, so erhält man auf 100 Theile des krystallisirten Salzes:

Natron	20,967
Eisenoxyd	17,333
Kleesäure	49,50
Wasser	12,200
	100,000.

Diese Resultate werden durch die Formel dargestellt:

$$Fe_2O_3 + 3NaO + 6C_2O_3 + 6H_2O$$

$3NaO$	1172,691 oder	21,153
Fe_2O_3	978,409	17,652
$6C_2O_3$	2717,250	49,028
$6H_2O$	674,874	12,177
	5543,224	100,000.

Kleesaures Eisenoxyd-Ammoniak.

Man erhält es, wenn man das Eisenoxydhydrat mit doppeltkleesaurem Ammoniak behandelt. Die Flüssigkeit, von ähnlich grüner Farbe wie die vorhergehenden, ist noch dunkler. Sie setzt beim Erkalten octaëdrische Krystalle mit rhombischer Basis ab, deren Winkel wenig von einander verschieden sind. Diese beim Erkalten erhaltenen Krystalle sind klein, was davon abhängt, dass das Salz in der Wärme nicht viel löslicher ist als in der Kälte. Will man voluminöse Krystalle erhalten, so muss man langsam abdampfen.

1 Th. Wasser löst bei 20° C. 0,902 Gr. dieses Salzes auf.

Dieselbe Menge Wasser löst beim Kochen 1,2593 Gr. auf.

Gegen das Licht verhält sie sich wie die beiden vorhergehenden. 1 Gr. giebt beim Glühen 0,21 Gr. Rückstand, welcher blos aus Eisenoxyd besteht.

Andererseits wurde 1 Gr. von demselben Salze in Wasser aufgelöst, das Eisen wurde mit einem Ueberschusse von Ammoniak gefällt, nachher die Kleesäure vermittelst essigsauren Bleioxydes. Nach vorhergehender Sättigung der Flüssigkeit

wurde auf diese Weise eine Menge kleesaures Bleioxyd erhalten, welche, gehörig gewaschen und getrocknet, 2,36 Gr. wog, die 0,5785 Gr. Kleesäure entsprechen. Da 0,21 Gr. Eisenoxyd 0,2916 Gr. Kleesäure erfordern, so bleiben 0,2819 Gr. übrig, welche durch Ammoniak gesättigt werden müssen. Hieraus ergiebt sich, dass bei diesem Salze, wie bei den beiden vorhergehenden, die mit jeder der Basen verbundene Menge Kleesäure dieselbe ist.

Da andererseits die Menge des wasserhaltigen Ammoniaks oder Ammoniumoxydes $N_2H_6 + OH_2$, welche zur Sättigung von 0,2869 Gr. Kleesäure erforderlich ist, 0,2071 Gr. beträgt, so erhält man bei Zurechnung des kleesauren Eisenoxydes und des kleesauren Ammoniaks 0,9956 Gr., also beinahe 1 Gr., was anzeigt, dass das Doppelsalz kein Krystallwasser enthält.

Dieser letztere Umstand erklärt den Unterschied in der Krystallform, den dieses Salz in Vergleich mit dem kleesauren Eisenoxydkali zeigt, denn bekanntlich sind die analogen Kali- und Ammoniaksalze im Allgemeinen isomorph.

Hieraus geht hervor, dass die Zusammensetzung des kleesauren Eisenoxyd-Ammoniaks durch folgende Formel dargestellt werden kann:

$$Fe_2O_3 + 3C_2O_3 + 3(N_2H_8, O + C_2O_3) =$$
$$Fe_2O_3 + 3C_2O_3 + 3N_2H_6 + 3C_2O_3 + 3OH_2.$$

Diese Formel giebt:

			Der Versuch giebt:
Fe_2O_3	978,409 oder	20,92	21,00
$3NH_8O$	980,850	20,97	20,71
$6C_2O_3$	2717,250	58,10	57,85
	4676,509	99,99	99,95.

Kleesaures Thonerde-Natron.

Dieses kleesaure Doppelsalz wird vermittelst Thonerdehydrats erhalten, das man im Ueberschusse einer Auflösung des doppeltkleesauren Natrons zusetzt. Die Thonerde löst sich auf, die Auflösung wird filtrirt, und man lässt sie vermittelst langsamer Abdampfung krystallisiren. Die Bildung der Krystalle kann beschleunigt werden, wenn man mit Vorsicht zu der Auflösung Alkohol zusetzt, so dass die anfangs darüber stehende Flüssigkeit sich nur allmählig mit der darunter befindlichen vermischt. Sie scheidet alsdann das Salz in Krystallen ab. Diese bestehen

in nicht sehr dicken Platten, welche einem Prisma mit rhombischer Basis anzugehören scheinen.

Diese Krystalle enthalten Wasser, welches sie leicht bei einer Temperatur von 100° abgeben.

Durch eine grössere Hitze werden dieselben zersetzt, und es bleibt ein Rückstand von Thonerde und kohlensaurem Natron zurück.

Ich habe auf diese Weise auf 1 Gr. krystallisirtes Salz erhalten:

Wasser	0,13
Thonerde	0,122
Natron	0,2226.

Berechnet man die Mengen von Kleesäure, welche zur Sättigung von 0,122 Gr. Thonerde und 0,2226 Gr. Natron erforderlich sind, so findet man für die erstere 0,258 Gr. und für das zweite 0,2578 Gr. Kleesäure. Die directe Bestimmung der Kleesäure durch kleesaures Bleioxyd gab 0,5213 Gr. statt 0,5158 Gr. Die Analyse des Salzes gab daher:

Wasser	0,13
Thonerde	0,122
Natron	0,2226
Kleesäure	0,521
	0,9956.

Die Analyse wird durch folgende Formel dargestellt:

$$Al_2O_3 + 3C_2O_3 + 3NaO + 3C_2O_3 + 6H_2O.$$

Diese Formel giebt in Zahlen:

Al_2O_3	642,33	12,34
$3NaO$	1172,69	22,52
$6C_2O_3$	2717,25	52,18
$6H_2O$	674,87	12,96
	5207,14	100,00.

Diese Formel ist der der vorhergehenden kleesauren Doppelsalze ähnlich.

Kleesaures Antimonoxyd-Kali.

Wenn man doppeltkleesaures Kali auf Antimonoxyd im Ueberschusse reagiren lässt, so löst sich das letztere auf, und man erhält beim Erkalten der Auflösung Krystalle, welche ziemlich voluminöse schiefe Prismen sind. Diese Krystalle machen ein kleesaures Doppelsalz aus und sind in denselben Verhältnissen zusammengesetzt wie die vorhergehenden Doppelsalze. Dieses

Salz ist gewöhnlich mit einem andern weniger löslichen Doppelsalze gemengt, welches in kleinen unordentlich gruppirten Krystallen gefällt wird. Wahrscheinlich ist es das letztere Product, welches von Lassaigne erhalten wurde und den Gegenstand der Abhandlung ausmacht, welche dieser Chemiker im dritten Bande des *Journ. de Chim. médicale p. 278* veröffentlicht hat. Uebrigens zeigen diese Verbindungen des kleesauren Antimonoxydes mit dem kleesauren Kali wenig Stabilität. Die, von welcher hier die Rede ist, zersetzt sich theilweise, wenn man sie in einer grossen Menge Wasser auflöst, die Flüssigkeit trübt sich, setzt eine weisse Substanz ab, welche einen grossen Ueberschuss von Antimonoxyd enthält, und die Flüssigkeit giebt, wenn man sie krystallisiren lässt, Krystalle, unter denen sich reines saures kleesaures Kali ohne Antimonoxyd befindet. Dieser Umstand macht die Analyse dieses Salzes schwierig und erhielt mich lange in Ungewissheit über seine wahre Zusammensetzung. Dessenungeachtet findet man, wenn man die prismatischen Krystalle von denen absondert, mit welchen sie vermengt sein können, bei ihnen immer einerlei Zusammensetzung.

Diese Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sich auf 9,5 p. C. beläuft. Sucht man das Gewicht derselben nach ihrem Trocknen bis 100° zu bestimmen, so erhält man veränderliche Resultate, die vielleicht von der Sublimation eines Theiles der Kleesäure herrühren. Man kann sie aber durch Verbrennen des Salzes vermittelst Kupferoxydes leicht bestimmen.

Die Menge des Antimons wurde durch die Menge des Schwefels bestimmt, die man erhält, wenn man einen Strom Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung des Salzes streichen lässt. 1,5 Gr. Salz gaben auf diese Weise 0,475 Gr. Schwefelantimon, welche 0,409 Gr. Antimonoxyd entsprechen.

Bringen wir die vorhergehenden Zahlen auf 100 Theile des Salzes, so sehen wir, dass sie enthalten:

Wasser	9,5
Antimonoxyd	27,33.

Und da 27,33 Antimonoxyd 19,28 Kleesäure erfordern, um in kleesaures Antimonoxyd umgewandelt zu werden, so enthält das Salz:

Wasser	9,50	56,11
Kleesaures Antimonoxyd	46,61	
und folglich		
Kleesaures Kali		43,89
		100,00.

Da 43,89 kleesaures Kali 24,83 Kali entsprechen, so enthalten endlich 100 Theile des Salzes:

Antimonoxyd	27,33
Kali	24,83
Kleesäure	38,34 *)
Wasser	9,50
	100,00.

Nun giebt aber die Formel $Sb_2O_3 + 3KO + 6C_2O_3 + 6HO$:

Sb_2O_3	1912,904	27,04
$3KO$	1767,748	25,01
$6C_2O_3$	2717,250	38,40
$6H_2O$	674,874	9,64
	7072,776	100,00.

Kleesaures Chromoxyd-Kali.

Gregory von Edinburg hat an die *Société de Pharmacie* zu Paris im Jahre 1833 eine Probe von einem Salze unter dem Namen kleesaures Chromoxydkali geschickt. Dieses Salz, so weit ich nach der oberflächlichen Untersuchung, die ich darüber anstellte, urtheilen konnte, scheint mir identisch mit dem zu sein, das ich in dieser letzteren Zeit erhielt, indem ich in einer hinreichenden Menge Wasser 248 Gr. gelbes chromsaures Kali, 86 Gr. trocknes kohlensaures Kali und 632 Gr. krystal-

*) Wenn man die Menge der Kleesäure direct durch Verbrennen des Salzes mit Kupferoxyd zu bestimmen sucht, so findet man eine etwas geringere Menge als die hier angegebene, was davon herrührt, dass ein Theil der Kohlensäure nach dem Verbrennen des Salzes mit dem Kali zu kohlensaurem Kali verbunden bleibt. Indessen ist diese Menge sehr gering und fast unbedeutend. Sie belief sich bei einem Versuche auf 0,0015 Litr. auf 1 Gr. Salz. Sie ist folglich weit geringer als sie sein sollte, wenn das ganze Kali als kohlensaures Kali zurückbliebe. Dieser Umstand hängt davon ab, dass das Kali sich mit dem Antimonoxyd verbindet, welches letztere jenes zum Theil sättigt. Eine ähnliche Beobachtung hat schon Liebig bei der Verbrennung des Brechweinsteines vermittelst Kupferoxydes gemacht.

lisirte Kleesäure, oder noch genauer, 2 At. chromsaures Kali, 1 At. kohlensaures Kali und 8 At. Kleesäure zusammen auflöste. Es findet ein lebhaftes Aufbrausen statt, das von der Entwickelung der Kohlensäure herrührt, welche sowohl von dem kohlensauren Kali als von der Zersetzung der Chromsäure vermittelst Kleesäure herkommt. Die Flüssigkeit nimmt eine dunkelgrüne Farbe an und setzt beim Erkalten sehr grosse, schiefe, prismatische Krystalle ab. Die dünnen Platten dieser Krystalle haben eine sehr reine blaue Farbe, aber, in Masse betrachtet, scheinen sie ganz schwarz zu sein. Sie geben ein grünliches Pulver, lösen sich leicht in Wasser auf, dem sie gleichfalls eine grünliche Farbe geben. Hält man aber die Flüssigkeit gegen das Licht, so zeigt sie eine rothe Farbe. Diese concentrirte Auflösung krystallisirt beim Erkalten mit der grössten Leichtigkeit. Dagegen halten die Mutterlaugen ein kleesaures Doppelsalz zurück, das schwerer krystallisirt und durch eine Veränderung, welche das erstere durch das Wasser erleidet, zu entstehen scheint.

1 Gr. dieses Salzes, der Wirkung einer Temperatur von 100° ausgesetzt, verliert 0,106 Gr. Wasser, die sein ganzes Krystallwasser ausmachen. Ich weiss nicht, ob Gregory, welcher die Absicht angekündigt hatte, dieses Salz zu analysiren, etwas über seine Zusammensetzung bekannt gemacht hat. Da mir aber nichts davon bekannt geworden war, so glaubte ich sie aus den beiden folgenden Angaben ableiten zu können. Das Wasser wurde durch den Gewichtsverlust bestimmt, den das Salz bei 100° erleidet. Es beläuft sich auf 10,6 p.C. Das Chromoxyd wurde dadurch bestimmt, dass das kleesaure Doppelsalz mit salpetersaurem Kali erhitzt wurde, wobei das ganze Chrom in Chromsäure übergeht. Nachdem die Flüssigkeit mit Salpetersäure gesättigt und vermittelst Baryt gefällt worden war, gab sie auf 1 Gr. kleesaures Doppelsalz 0,53 Gr. chromsauren Baryt, welche 0,1652 Chromoxyd entsprechen. Wenn man die zur Umwandlung des Chromoxydes in kleesaures Chromoxyd erforderliche Menge Kleesäure berechnet, so findet man 0,2237 Gr. und folglich 0,5051 Gr. für das kleesaure Kali, was 0,2857 Gr. Kali und 0,2194 Gr. Kleesäure entspricht. Hieraus folgt, dass 100 Theile des analysirten Salzes enthalten:

Chromoxyd	16,52
Kali	28,57
Kleesäure	44,31
Wasser	10,60
	100,00.

Diese Resultate werden vollkommen durch folgende Formel dargestellt:

Cr_2O_3	1003,63	16,28
$3KO$	1769,76	28,70
$6C_2O_3$	2717,22	44,09
$6H_2O$	674,88	10,93
	6165,49	100,00.

Man sieht also, dass es eine Classe von kleesauren Doppelsalzen giebt, die aus der Verbindung des kleesauren Kali's mit dem kleesauren Eisenoxyde, der kleesauren Thonerde und dem kleesauren Chromoxyde entsteht, deren Zusammensetzung dargestellt werden kann durch die allgemeine Formel:

$$M_2O_3 + 3KO + 6C_2O_3 + 6H_2O.$$

Da M eins der oben angeführten Metalle bedeudet, so machten der Isomorphismus dieser drei Oxyde und ihre völlig dargethane Analogie es schon sehr wahrscheinlich, dass dieselbe Formel ihre analogen Verbindungen ausdrücken werde. Wahrscheinlich würde sich diese Formel auch auf andere Sesquioxyde anwenden lassen, welche die Fähigkeit besitzen, mit dem Kali ein kleesaures Doppelsalz zu bilden, wie ich es für das Sesquioxyd des Antimons bestätigt habe.

LXXXIX.

Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Proteïn.

Von

G. J. MULDER.

(Bullet. de Néerlande No. 21, 1838, p. 163.)

Bourdois und Caventou haben ein sehr interessantes Mittel angegeben, die Anwesenheit von Fibrin, Eiweiss, sowohl vegetabilischem als animalischem, und von einigen anderen thierischen Substanzen zu entdecken. Es besteht in der Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf diese Körper. Die Säure er-

zeugt mit diesen Stoffen nach mehrtägiger Berührung eine violette oder blaue Flüssigkeit. Es ist diess eine sehr einfache Zersetzung organischer Körper. Sie ist beim Käsestoffe ganz dieselbe wie beim Fibrin und Eiweissstoffe.

Ich liess gereinigtes Eiweiss von Eiern 4 Tage lang mit Chlorwasserstoffsäure zusammen. Den Ueberschuss der Säure dampfte ich bei 60° oder 70° ab. Es bildete sich ein braunes Coagulum, welches ich auf ein Filter brachte, ausdrückte und von Neuem mit Wasser vermischte, in welchem es sich auflöste. Das Wasser wurde unter 100° abgedampft und gleichzeitig auch der Säureüberschuss. Der Rückstand wurde mit Alkohol behandelt, der ihn ohne Rückstand auflöste. Nach nochmaliger Abdampfung wurde der Körper, welcher eine dunkelbraune Farbe besass, getrocknet.

Die vom unlöslichen Theile abfiltrirte Flüssigkeit war schwarz. Sie wurde im Wasserbade bei 60° bis 70° abgedampft, der Rückstand in Alkohol wieder aufgelöst, in welchem er völlig löslich war. Nach Abdampfen des Alkohols wurde der schwarze Rückstand vorsichtig getrocknet.

Diese beiden von einander getrennten Körper haben viel Aehnlichkeit mit einander, unterscheiden sich aber doch wesentlich. Ich werde die Analyse der Stoffe anführen, wie ich sie auf die weiter oben beschriebene Weise abgeschieden habe. Es folgt daraus, dass sich das Proteïn ohne Zersetzung mit der Chlorwasserstoffsäure verbindet, um das Coagulum zu bilden, während der organische Körper ganz in der schwarzen Flüssigkeit zersetzt wird.

Die Substanz der schwarzen Flüssigkeit, vorsichtig getrocknet, war bei der Wärme des siedenden Wassers weich, in der Kälte hart uud brüchig und ausserordentlich hygroskopisch. Sie gab folgende Resultate.

1,548 mit salpetersaurem Silberoxyd gemengt und nachher mit Salpetersäure so lange gekocht, bis die organische Substanz ganz zersetzt war, gaben 1,373 Chlorsilber. Diess giebt 21,86 p.C. Chlor. 1,270, mit Bleioxyd und Kupferoxyd verbrannt, gaben 1,758 Kohlensäure und 0,700 Wasser.

Nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd und Bleioxyd wurden N und C̈ dem Volumen nach in dem Verhältnisse von 11,5 : 92,0 = 1 : 8 erhalten.

Die Zusammensetzung ist daher:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	38,28	40	37,28
Wasserstoff	6,12	78	5,93
Stickstoff	11,09	10	10,80
Sauerstoff	22,65	20	24,40
Chlor	21,86	8	21,59.

Die Zusammensetzung dieses Körpers kann wechseln. Man braucht nur die Auflösung etwas stärker zu erwärmen, um das Ammoniaksalz abzudampfen. Es ist daher sehr schwer, ihn von einer constanten Zusammensetzung zu erhalten.

Behandelt man diese Substanz mit Wasser, so sieht man deutlich ein dunkelbraunes Pulver, während die Flüssigkeit den grössten Theil desselben braunen Körpers völlig aufgelöst hält.

Es ist mit Ammoniak verbundene Humussäure, während das braune Pulver freie Hummussäure ist. Mit einem fixen Alkali behandelt, entwickelt die Flüssigkeit das ganze Ammoniak, welches grösstentheils als Chlorammonium darin enthalten ist.

Um die Humussäure von der schwarzen Flüssigkeit abzuscheiden, sättigte ich sie mit Ammoniak und fällte nachher mit verdünnter Salpetersäure. Das durch Fällen erhaltene braune Pulver war humussaures Ammoniak, wenigstens ammoniakalische Humussäure. Um es vollständig zu verbrennen, muss man in die Verbrennungsröhre chlorsaures Kali bringen.

0,250 gaben mir 0,491 Kohlensäure und 0,122 Wasser. Es entwickelt sich während der Analyse eine kleine Menge Stickstoff. Die mit Aetzkali gemengte Substanz giebt Ammoniakgas. Berechnen wir den Stickstoff nach dem humussauren Ammoniak, so erhalten wir:

	Gefunden.
Kohlenstoff	54,30
Wasserstoff	5,42
Stickstoff	4,20
Sauerstoff	36,08.

Nach der Analyse zu urtheilen, ist das braune Pulver $\overline{\text{Hm}} + \text{NH}_3$ und nicht $\overline{\text{Hm}} + \dot{\text{N}}\text{H}_4$. Es wurde bei 130° getrocknet.

Der Mangel an Substanz hinderte mich, andere Analysen mit dem braunen Pulver anzustellen. Ich will, um die Identität mit der Humussäure darzuthun, folgende Eigenschaften beifügen. Die zur Analyse angewandte Substanz entwickelt mit

den fixen Alkalien Ammoniak und löst sich z. B. in Kali zu einer braunen Flüssigkeit auf. Vermittelst Schwefelsäure kann man die Humussäure vom Ammoniak abscheiden. Sie reagirt schwach sauer und löst sich ein wenig in Wasser auf. Die neutrale ammoniakalische Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und essigsaures Bleioxyd gefällt. Sobald aber die salzige Flüssigkeit durch das Filter gegangen ist, löst das Waschwasser fast den ganzen braunen Niederschlag auf, den man durch Hinzusetzen einer neuen Menge von Metallsalz fällen kann. Die concentrirte Salpetersäure löst sie auf und bildet damit eine schöne rothe Flüssigkeit.

Die Umwandlung des Proteïns in Humussäure vermittelst Chlorwasserstoffsäure lässt sich sehr leicht nachweisen. Während der Zersetzung erzeugt sich kein Gas, und alle meine Untersuchungen, um in der Flüssigkeit einen andern Körper zu entdecken, ausser Chlorammonium, waren fruchtlos. Ich hatte seit einiger Zeit bemerkt, dass die dunkle Farbe, die man nach dem Zusammenbringen einiger thierischen Substanzen mit Chlorwasserstoffsäure beobachtet, durch den Einfluss der atmosphärischen Luft bewirkt werde. Die Färbung erzeugt sich zwar in dem Wasserstoffe, der Kohlensäure, dem Stickstoffe, in dem luftleeren Raume oder in ganz mit diesen beiden Körpern angefüllten Gefässen, aber immer auf eine unvollständige Weise. Immer aber bemerkte ich nur eine hellbraune Farbe, die während einer sehr langen Zeit nicht mehr zunahm, während die Flüssigkeit in der Luft von Tage zu Tage dunkler, und wenn sie sehr concentrirt ist, endlich ganz schwarz wird. Die Absorption des Sauerstoffgases scheint daher bei Umwandlung des Proteïns in Humussäure und Chlorammonium ganz unerlässlich. Lässt man in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke Chlorwasserstoffsäure und Proteïn steigen und erhält sie im Dunkeln, so besitzt die das Proteïn im aufgelösten Zustande zurückhaltende Flüssigkeit eine strohgelbe Farbe. Einige Blasen atmosphärischer Luft reichen hin, um die blaue Farbe zum Vorschein zu bringen.

Wir wollen jetzt die weiter oben angeführte Analyse der Verbindung der erzeugten Körper wieder vornehmen, welche $C_{40}H_{78}N_{10}O_{20}Cl_8$ giebt. Es lässt sich leicht denken, dass $C_{40}H_{62}N_{10}O_{12}\ H_8Cl_8 + 4\dot{H} + 4O$ absorbiren, um $C_{40}H_{40}O_{.}$

$+ NH_3 + 4ClNH_4$ oder 4 At. Chlorammonium + 1 Atom ammoniakalischer Humussäure $+ C_{10}H_{10}O_5$ zu bilden. Das letztere wird in dem von mir unter den angegebenen Umständen erhaltenen Körper als dunkelbraunes Pulver gefällt, während das andere aufgelöst bleibt.

Man kann daher das von Bourdois und Caventou bemerkte Product als ein Doppelsalz, als humussaures Ammoniak und Chlorammonium, betrachten.

Der aus der schwarzen Flüssigkeit abgeschiedene Niederschlag, von dem ich weiter oben gesprochen habe, ist eine noch nicht vermittelst Chlorwasserstoffsäure zersetzte Verbindung des Proteïns. Es ist aber sehr schwer, sie rein zu erhalten. Einmal näherte sich die Zusammensetzung der Formel $C_{40}H_{62}N_{10}O_{12} + 2HCl + \dot{H}$, ein andermal der folgenden:

1,704 gaben 0,767 geschmolzenes Chlorsilber oder 11,10 p.C. Chlor.

Das Verhältniss des Stickstoffes zur Kohlensäure, die beim Verbrennen erhalten worden war, fand sich = 1 : 8.

0,507 gaben 0,872 Kohlensäure und 0,325 Wasser. Diess giebt:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	47,56	40	46,68
Wasserstoff	7,14	71	6,76
Stickstoff	13,77	10	13,52
Sauerstoff	20,43	15	22,90
Chlor	11,10	3	10,14,

oder $C_{40}H_{62}N_{10}O_{12} + 1\frac{1}{2}HCl + 3\dot{H}$ oder $2Pr + 3HCl + 6\dot{H}$.

Aus dieser Analyse will ich blos den Schluss ableiten, dass die Chlorwasserstoffsäure sich mit dem Proteïn verbinden kann, und dass daraus mehr als eine beständige Verbindung folgt.

Die Zersetzung des Proteïns während des Faulens in Humussäure, Kohlensäure und Ammoniak lässt sich leicht erklären. Angenommen, dass das Doppelte oder 24 At. Sauerstoff aus der Luft absorbirt würden, so erhalten wir $C_{40}H_{62}N_{10}O_{12} + O_{24} = C_{30}H_{30}O_{15} + 5NH_3 + 10\ddot{C} + \dot{H}$, oder 1 Atom Humussäure, 5 At. Ammoniak, 10 At. Kohlensäure und 1 At. Wasser.

LXXXX.

Ueber die Zersetzung thierischer Substanzen durch Alkalien.

Von

G. J. MULDER.

(Bulletin de Néerlande, No. 21, 1838, p. 166.)

Eine grosse Anzahl thierischer Substanzen enthalten Proteïn. Das Fleisch der Thiere z. B. besteht grossentheils daraus. Die Veränderungen, die sie durch die chemischen Agentien erleiden, hängen daher grösstentheils von den Wirkungen ab, welche diese Körper auf das Proteïn selbst äussern. Um meine Untersuchungen in diesem Theile der Wissenschaft zu vervollständigen, untersuchte ich die Wirkung des Kali's auf das Eiweiss der Eier. Auf dieselbe Weise wirkt es auf das Fibrin, den Käsestoff und den fasrigen Theil des Fleisches. Auch ist es mir sehr wahrscheinlich, dass die anderen Alkalien dieselben Veränderungen bei den angeführten Substanzen erzeugen.

Kocht man mit Wasser verdünntes Aetzkali im luftleeren Raume mit gereinigtem Eiweissstoff, so bemerkt man bald eine Ammoniakentwickelung. Nach einem mehrtägigen Kochen, wobei das Alkali immer im Ueberschusse war, entwickelt sich kein Ammoniak mehr und die Flüssigkeit hat eine blasse braunrothe Farbe. Sättigt man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure, so entwickelt sich Kohlensäure und beim Destilliren erhält man Ameisensäure. Die neutrale Auflösung giebt nach dem Abdampfen vermittelst wiederholter Krystallisationen schwefelsaures Kali, welches man so viel als möglich abscheidet. Der rückständige Extractivstoff, mit kochendem Alkohol behandelt, löst sich fast ganz in dieser Flüssigkeit auf, wenn man die Zersetzung der organischen Substanz vermittelst Kali's lange genug fortgesetzt hatte. Der kochende Alkohol giebt beim Erkalten Leucin, einen rothen Extractivstoff, und hält einen andern fast farblosen zurück. Der rothe Extractivstoff muss mehrere Male mit Alkohol behandelt werden, um ihn von dem Leucin zu befreien, welches noch mit einer extractförmigen Substanz gemengt ist, während der Alkohol, welcher den andern Extractivstoff zurückhält, gehörig abgedampft, Leucin in beträchtlicher Menge giebt.

Essigsaures Bleioxyd, in die wässerige Auflösung des ro-

then Extractivstoffes eingetröpfelt, fällt daraus eine eigenthümliche Substanz, die ich *Erythro-Protid (érythro-protide)* nenne. Derselbe Niederschlag erzeugt sich in geringer Menge beim Zusetzen von essigsaurem Bleioxyd zu der wässerigen Auflösung der in kaltem Alkohol löslichen Substanz. Setzt man aber zu der letzteren nach dem Filtriren der Flüssigkeit basisch-essigsaures Bleioxyd, so erhält man einen weissen Niederschlag eines andern eigenthümlichen organischen Körpers, den ich *Protid* nenne. Diese beiden Körper erzeugen sich wahrscheinlich auch beim Kochen mehrerer Proteïn enthaltender thierischer Substanzen in Wasser, und machen wahrscheinlich grösstentheils das bei mehreren Analysen erhaltene Fleischextract aus.

Erythro-Protid. Man scheidet das Bleioxyd vermittelst Schwefelwasserstoffgas ab. Die wässerige Auflösung ist nach der Entfernung des Schwefelbleies farblos, wird aber wieder roth, wenn man sie abdampft und die Schwefelwasserstoffsäure entweder im luftleeren Raume oder in der Luft abscheidet. Bis zur Trockne abgedampft, zeigt sich das Erythro-Protid in Gestalt eines festen braunrothen Körpers, der aus der Luft keine Feuchtigkeit anzieht, einen fast unmerklichen etwas bittern Geschmack besitzt, nach Art thierischer Substanzen verbrennt, in Wasser und kochendem Alkohol löslich, in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Die wässerige Auflösung wird durch essigsaures Bleioxyd, Quecksilbersublimat, salpetersaures Silberoxyd und Galläpfelaufguss gefällt.

Die Zusammensetzung dieses Körpers, in seiner Verbindung mit 1 At. Bleioxyd, ist folgende:

	Gef.	At.	Ber.	
Kohlenstoff	56,63	13	56,12	
Wasserstoff	5,93	16	5,64	
Stickstoff	10,23	2	10,00	
Sauerstoff	27,23	5	28,24	Atomenzahl 1770,554.

Protid. Nachdem man aus dem in kaltem Alkohol löslichen und in Wasser aufgelösten Extracte etwas Erythro-Protid durch essigsaures Bleioxyd abgeschieden hat, fällt man vermittelst basisch-essigsauren Bleioxydes ein weisses flockiges Salz, aus dem Schwefelwasserstoff eine nach dem Filtriren und Abdampfen des Wassers fast farblose und zerreibliche Substanz abscheidet, welche sich sehr leicht pulvern lässt, einen bittern Geschmack hat, nach Art thierischer Substanzen sich verbren-

nen lässt und in Wasser und in kaltem Alkohol löslich ist. Die wässerige Auflösung wird durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt, nicht aber durch Quecksilbersublimat, salpetersaures Silberoxyd oder Galläpfelaufguss.

Die Zusammensetzung dieses Körpers, in seiner Verbin- mit 1 At. Bleioxyd, ist folgende:

	Gef.	At.	Ber.	
Kohlenstoff	59,20	13	59,04	
Wasserstoff	6,62	18	6,67	
Stickstoff	10,56	2	10,52	
Sauerstoff	23,62	4	23,77	Atomenzahl 1683,04.

Die letztere Substanz weicht also von der ersteren dadurch ab, dass sie 2 At. Wasserstoff gegen 1 At. Sauerstoff ausgetauscht hat.

Während der Zersetzung des Proteïns durch Kali entwikkelt sich Ammoniak und es erzeugt sich Kohlensäure, Ameisensäure, Leucin, Protid und Erythro-Protid. Ich konnte kein anderes Product entdecken. Wir erhalten daher wahrscheinlich:

	C.	H.	N.	O.
2 At. Leucin	C.24	H.48	N.4	O.8
2 - Protid	26	36	4	8
2 - Erythro-Protid	26	32	4	10
4 Aequiv. Ammoniak	—	24	8	—
2 At. Kohlensäure	2	—	—	4
1 - Ameisensäure	2	2	—	3
2 At. Proteïn + 9 Wasser =	C.80	H.142	N.20	O.33.

LXXXXI.

Ueber das Salicin und die daraus erzeugten Producte.

Von

RAPHAEL PIRIA.

(Compt. rend. T. VII, p. 985.)

Das wasserfreie Salicin, wie es sich in dem Bleisalze befindet, ist nach der Formel $C_{21} H_{24} O_9$ *) zusammengesetzt. Im krystallisirten Zustande enthält es 2 At. Wasser, und seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{21} H_{24} O_9 + 2H_2 O$ **)

*) 21C 60,46
24H 5,64
9O 33,90
100,00.

**) 21C = 55,74 | 21C |
28H 6,06 | 24H | 92,19
11O 38,20 | 9O |
100,00 | 2H 7,81
100,00.

ausgedrückt. Das Bleisalicinat endlich ist ein dreifach-basisches Salz, welches die Formel $C_{21}H_{24}O_9 + 3PbO$ *) besitzt.

Indem ich die Einwirkung des Chlors auf das Salicin untersuchte, erhielt ich ein gelbes krystallinisches Product, zusammengesetzt nach der Formel $C_{21}H_{24}Cl_4O_{11}$ **). Diese Formel scheint aus der Einwirkung des Chlors auf das Salicinhydrat hervorzugehen. In der That ist es die Formel des Salicinhydrats, welches 4 At. Wasserstoff verloren und dafür 4 At. Chlor aufgenommen hat.

Die verdünnten Säuren ändern das Salicin mit Hülfe der Siedhitze in eine harzige Materie um, welche ich Salicetin nenne, und in einen Zucker, welcher durch seine Eigenschaften und Zusammensetzung in nichts von dem Traubenzucker verschieden ist ***).

Unter den Veränderungen, welche das Salicin durch verschiedene Körper erleidet, ist keine so interessant als die, welche durch oxydirende Körper hervorgebracht wird.

Ich muss zuvor anführen, dass diese Arbeit in dem Laboratorium des Hrn. Dumas und unter der Leitung desselben angestellt worden ist.

Wenn man ein Gemenge von Salicin, schwacher Schwefelsäure und Mangansuperoxyd bereitet und das Ganze erhitzt, so tritt sogleich eine sehr lebhafte Reaction ein, während welcher sich eine grosse Menge Kohlensäure und Ameisensäure entwickelt. Wenn man statt des Mangansuperoxydes saures chromsaures Kali anwendet, erhält man dieselben Producte. Ausserdem verdichtet sich unter den Destillationsproducten eine ölige Substanz, welche sich auf dem Boden des Recipienten ansammelt.

*)

21C	23,47
24H	2,19
9O	13,16
3Pb	61,18
	100,00

**)

21C	42,92
24H	4,00
4Cl	23,67
11O	29,41
	100,00.

***) Bekanntlich wird, wie Braconnot schon bemerkt hat, das Salicin durch concentrirte Salpetersäure in Kohlenstickstoffsäure umgewandelt, während zuerst die erwähnte harzige Substanz gebildet wird. Die Darstellung der Kohlenstickstoffsäure auf diesem Wege ist als aus einer stickstofffreien Substanz höchst merkwürdig, ausserdem aber sehr bequem, und so leicht und einfach auszuführen, dass man sie der aus Indigo sehr vorziehen kann. D. Red.

Dieser Körper, dem ich den Namen Salicylwasserstoff beilege, besitzt im höchsten Grade die Eigenschaften, welche die ätherischen Oele charakterisiren. Ist er über Chlorcalcium rectificirt und destillirt, so erscheint er in Gestalt einer fast farblosen öligen Flüssigkeit von aromatischem unangenehmem Geruch, welcher an Bittermandelöl erinnert. Sein Geschmack ist brennend aromatisch.

Der Salicylwasserstoff ist etwas löslich in Wasser und ertheilt demselben die Eigenschaft, die Eisenoxydsalze dunkelviolett zu färben, selbst wenn die Lösung sehr verdünnt ist. Bei 13,5° C. ist seine Dichte 1,1731. Er kocht bei 196,5° bei 760 Mm. Luftdruck. Seine Zusammensetzung und sein Atomgewicht wird durch die Formel $C_{14} H_{12} O_4$ *) ausgedrückt; er ist also mit dem Benzoësäurehydrat isomerisch.

Die Dichtigkeit seines Dampfes beträgt 4,27. Jedes Dampfvolumen besteht daher aus:

3½	Vol.	Kohlendampf	=	2,9512
3	-	Wasserstoff	=	0,2064
1	-	Sauerstoff	=	1,1026
				4,2602,

genau wie die krystallisirte Benzoësäure.

Der Salicylwasserstoff geht, ohne sich zu verändern, mit anderen Körpern keine directen Verbindungen ein. Das Chlor, das Brom, die Metalloxyde entziehen ihm 1 Aeq. (Doppelatom) Wasserstoff, und 1 Aeq. Chlor, Brom oder Metalloxyd tritt an dessen Stelle und verbindet sich mit den anderen Elementen der Wasserstoffverbindung. Es befindet sich daher in derselben 1 Aeq. Wasserstoff, H_2, welches durch eine andere Substanz ersetzt werden kann, und eine andere Materie, $C_{14} H_{10} O_4$, welche immer unveränderlich bleibt. Diese letzte besitzt also alle Eigenschaften, welche ein zusammengesetztes Radical charakterisiren, welches, wie das Cyan und das Benzoyl, die Rolle eines einfachen Körpers spielen kann. Um an seinen Ursprung zu erinnern, nenne ich dieses hypothetische Radical *Salicyl*, und für seine Verbindungen wende ich die Nomenclatur an,

*)

14C	1070,090	69,26
12H	74,877	4,85
4O	400,000	25,89
	1544,967	100,00.

welche man für die Verbindungen der einfachen nicht metallischen Körper befolgt. Das Oel ist also eine Verbindung des Salcyls mit dem Wasserstoff, und seine Formel wird $C_{14}H_{10}O_4 + H_2$. Es ist also eine wirkliche Wasserstoffsäure mit zusammengesetztem Radical, ganz wie die Cyanwasserstoffsäure. Wie diese verliert es, mit Metalloxyden in Berührung, die Elemente eines Aequivalentes Wasser; die daraus hervorgehenden Verbindungen sind den Cyanüren analog. Vergleicht man nun die Formel des Salicylwasserstoffes mit der der wasserhaltigen Benzoësäure, so sieht man, dass beide dieselbe Zusammensetzung haben, nämlich $C_{14}H_{12}O_4$. Die metallischen Salicylüre haben also dieselbe Zusammensetzung oder sind isomerisch mit den entsprechenden wasserfreien benzoësauren Salzen. In der That ist:

$$C_{14}H_{10}O_4 + M = C_{14}H_{10}O_3 + MO.$$

Demnach würde das Salicyl aus $C_{14}H_{10}O_4$ bestehen. Man kann es als Bioxyd des Benzoyls betrachten, da dieses $C_{14}H_{10}O_2$, oder auch das eine und das andere als verschiedene Oxydationsstufen eines Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{10}$. Nach dieser Hypothese, welche von Hrn. Dumas herrührt, würde dieser Kohlenwasserstoff mit dem Sauerstoff drei Verbindungen eingehen, welche dem Stickstoffoxyd, der salpetrigen und der Untersalpetersäure (*Acide hyponitrique*) entsprächen. Behandelt man den Salicylwasserstoff mit Kali im Ueberschuss, so entwickelt sich Wasserstoff und es bildet sich eine Säure, deren Zusammensetzung im wasserfreien Zustande $C_{14}H_{10}O_5$ ist. Dieser Körper ist also, sowohl seiner Bildung als seiner Zusammensetzung nach, ein Salicyloxyd, ganz wie die Benzoësäure ein Benzoyloxyd ist. Daher ist der beste Name für ihn Salicylsäure (*Acide salicique* oder *salicylique*).

Wenn aber das Benzoyl und das Salicyl verschiedene Oxydationsstufen eines Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{10}$ sind, so entspricht die Salicylsäure der Salpetersäure in der Reihe der Stickstoffoxyde; und in diesem Falle scheint es mir viel natürlicher, für diese verschiedenen Oxydationsstufen eine Nomenclatur anzunehmen, welche ihre Beziehung in der Zusammensetzung mit den entsprechenden Stickstoffverbindungen ausdrückt. Folgendes sind diese beiden Reihen:

N_2O_2	Stickstoffoxyd	$C_{14}H_{10} + O_2$	Benzoyl.
N_2O_3	salpetrige Säure	$C_{14}H_{10} + O_3$	Benzoësäure.
N_2O_4	Untersalpetersäure	$C_{14}H_{10} + O_4$	Salicyl.
N_2O_5	Salpetersäure	$C_{14}H_{10} + O_5$	Salicylsäure.

Nach dieser Hypothese würden die Benzoësäure und die Salicylsäure der salpetrigen und der Salpetersäure entsprechen, daher sie die Namen benzoylige Säure und Benzoylsäure erhalten können (*A. benzeux* und *A. benzique*).

Die Metallsalicylüre sind meist unlöslich, können daher durch Zersetzung mittelst des salicylsauren Kali's erhalten werden. Dieser wird sehr leicht dargestellt; man braucht nur eine concentrirte Kalilösung in Salicylwasserstoff zu giessen; rührt man das Gemenge um, so gesteht es zu einer gelben krystallinischen Masse. Löst man diese in heissem wasserfreiem Alkohol, so schiesst beim Erkalten der Flüssigkeit das Salicylkalium in schönen goldgelben quadratischen Krystallen an. Die einzige Vorsicht, welche man zu beobachten hat, ist die, das Salz, so lange es noch feucht ist, nicht der Luft auszusetzen, denn in diesem Falle ändert es sich in einen schwarzen Körper um, auf dessen Natur ich später zurückkommen werde. Das Kalisalz enthält eine gewisse Menge Krystallwasser, von welchem es nur schwierig befreit werden kann, ohne theilweise zersetzt zu werden.

Im wasserfreien Zustande wird seine Zusammensetzung durch $C_{14}H_{10}O_4 + K$ ausgedrückt. Das Salicylbaryum stellt ein krystallinisches Pulver von schöner citronengelber Farbe dar; es ist ein wenig löslich in Wasser, namentlich in heissem, aus dem es sich beim Erkalten in krystallinischer Form ausscheidet. Dieses Salz enthält 2 At. Wasser, welche man ihm im trocknen Luftstrome bei einer Temperatur von etwas über 100° C. entziehen kann. Die Formel $C_{14}H_{10}O_4 + Ba + Aq_2$ drückt seine Zusammensetzung aus.

Das Kupfersalicylür ist wasserfrei. Am bequemsten erhält man es, wenn man frischgefälltes Kupferoxydhydrat mit einer wässerigen Lösung von Salicylwasserstoff im Ueberschuss schüttelt. Es ist zusammengesetzt nach der Formel $C_{14}H_{10}O_4 + Cu$.

Das Chlorsalicyl erhält man sehr leicht, wenn man einen Strom von Chlor durch Salicylwasserstoff in der Kälte leitet. Die Reaction ist sehr kräftig; die Flüssigkeit erhitzt sich sehr

stark. Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich während der ganzen Operation in Menge. Die Einwirkung ist beendet, wenn diese Entwickelung aufhört. Die Flüssigkeit ändert sich in eine etwas gelbliche krystallinische Masse um. Diess ist das Chlorsalicyl, welches man durch Umkrystallisiren in heissem Alkohol vollkommen rein und farblos erhält. So bildet dasselbe perlmutterglänzende rechtwinklige Tafeln, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether sind. Auch die kaustischen Alkalien lösen es und die Lösung ist gelb gefärbt. Die Säuren fällen das Chlor daraus unverändert und mit allen seinen Eigenschaften. Neutralisirt man das Alkali durch eine Säure, so fällt das Chlorsalicyl nieder und in der Flüssigkeit befindet sich kein Chlormetall. Erhitzt, schmilzt das Chlorsalicyl zu einer farblosen Flüssigkeit und verflüchtigt sich unverändert.

Es ist zusammengesetzt nach der Formel $C_{14}H_{10}O_4 + Cl$. Es verbindet sich direct mit den Alkalien und alkalischen Erden und spielt in dieser Hinsicht die Rolle einer schwachen Säure. Seine Verbindung mit dem Kali krystallisirt in gelben Blättchen. Die Barytverbindung stellt ein gelbes krystallinisches Pulver dar. Basis und Chlorsalicyl sind zu gleichen Atomen darin vorhanden.

Das Ammoniak scheint sich nicht mit dem Chlorsalicyl zu verbinden; es übt jedoch auf dasselbe eine vollkommen unerwartete Wirkung aus, welche in der organischen Chemie ohne Beispiel ist.

Lässt man einen trocknen Ammoniakstrom über Chlorsalicyl streichen, so nimmt diess eine gelbe Farbe an, welche immer tiefer wird. Zu gleicher Zeit condensirt sich Wasser am andern Ende der Röhre als ein Thau; bald ist die Einwirkung beendet. Wird die gelbe Substanz mit kaltem Wasser behandelt, so wird nicht die geringste Menge Salmiak daraus entfernt. Das Chlorsalicyl verliert also unter Einwirkung des Ammoniaks kein Chlor, sondern Sauerstoff, da die einzigen Producte der Reaction Wasser und der gelbe Körper sind, den ich *Chlorosamid* nenne. Es besitzt derselbe die Eigenschaft, sowohl Chlorsalicyl als auch Ammoniak unter Aufnahme von Wasser hervorzubringen. Es reicht dazu hin, ihn mit einer alkalischen oder sauren Flüssigkeit zu erhitzen. Im ersten Falle verbindet sich das Ammoniak mit der Säure und das Chlorsa-

licyl wird frei, im zweiten Falle verbindet sich dieses mit dem Alkali und das Ammoniak entweicht. In der Siedhitze ist schon Wasser allein hinreichend, diese Umwandlung hervorzubringen. Das Chlorosamid besteht aus $C_{14} H_{10} O_2 N_{4/3} Cl_2$. Diese Zusammensetzung entsteht durch Aufnahme von $1\frac{1}{3}$ At. Ammoniak, dessen ganzer Wasserstoffgehalt als Wasser entweicht.

Namentlich ist diese Verbindung merkwürdig durch den Bruch der Stickstoffatome, welche in ihre Zusammensetzung eingehen.

Das Salicylbromür wird auf ganz ähnliche Weise dargestellt wie das Chlorür, seine Eigenschaften sind so wenig von denen des Chlorürs abweichend, dass es unmöglich sein würde, sie anders als durch die Analyse zu unterscheiden. Wie das Chlorür verbindet es sich mit Basen, und das Ammoniakgas wirkt auf das Bromür ganz eben so wie auf das Chlorür. Den Körper, der daraus entsteht, nenne ich *Bromosamid*. Das Salicylbromür besteht aus:

$C_{14} H_{10} O_2 + Br_2$. Das Bromosamid aus:
$C_{14} H_{10} O_2 N_{4/3} Br_2$.

Die concentrirte Salpetersäure wandelt den Salicylwasserstoff in der Siedhitze in eine neue gelbe Säure um, welche in breiten Blättern krystallisirt. Mit Basen bildet sie gelbe Salze, welche, erhitzt, heftig detoniren; sie enthält Stickstoff; ihre Formel ist $C_{12} H_8 N_8 O_{12}$.

LXXXXII.

Notiz über das ätherische Oel von Spiraea ulmaria.

Von

D U M A S.

(Ibid. p. 940.)

Das destillirte Wasser von *Spiraea ulmaria* bietet einige bemerkenswerthe Eigenschaften dar, welche man durch Hrn. **Pagenstecher**, Apotheker in Bern, kennen gelernt hat. Indem dieser geschickte Chemiker dieses Product untersuchte, entdeckte er ein flüchtiges Oel, welches diesem Wasser seine Eigenschaften verleiht, und fand, dass dieses Oel, wie auch das

Wasser selbst durch Reaction eine Veränderung erleidet, die uns die Gegenwart eines Körpers darin annehmen lässt, der zu der Classe derer gehört, welche man als organische Radicale betrachtet. Diese durch ihre Genauigkeit und Sauberkeit ausgezeichneten Versuche wurden durch Hrn. Löwig, Prof. der Chemie zu Zürich, wieder aufgenommen. Dieser stellte eine Analyse des Oeles und seiner vorzüglichsten Verbindungen an und zog daraus den Schluss, das Oel der *Spiraea ulmaria* könne betrachtet werden als eine Wasserstoffsäure, bestehend aus: $C_{12}H_{12}O_4$.

Diese Formel stützte sich auf so verschiedene Analysen, dass man jede fernere Untersuchung über diesen Gegenstand als vollkommen überflüssig betrachten konnte.

Es war nichts als Neugierde, dass ich bei meinem letzten Aufenthalte in Bern Hrn. Pagenstecher ersuchte, mir die merkwürdigen Verbindungen zu zeigen, deren Entdeckung wir ihm verdanken. Sobald er mir indess das Oel der *Spiraea* zeigte, war ich betroffen über die Aehnlichkeit mit dem Oele, welches Hr. Piria aus dem Salicin ausgeschieden hatte. Eine fernere Untersuchung diente nur dazu, diese erste Vermuthung zu bestätigen. Ich theile hier die Resultate derselben mit, indem ich bedaure, dass die geringe Quantität des Spiraeaöls, welche Hr. Pagenstecher zu meiner Disposition stellen konnte, mir nur eine sehr kleine Anzahl von Analysen zu machen erlaubte.

Das Oel der *Spiraea* ist kein homogener Körper, wie Hr. Pagenstecher glaubt, dessen Meinung über eine Thatsache wir folgen müssen, welche ich nicht verificiren konnte, da es eine grosse Menge des Oels erfordert haben würde. Ein Theil verbindet sich mit dem Kali, der andere nicht. Dieser letztere, welcher in sehr geringer Menge mit dem ersteren gemischt ist, ist leichter als Wasser, der andere schwerer. Er ist es, von dem ich glaube, dass er mit dem Oel aus dem Salicin identisch sei.

Ich stütze meine Meinung auf folgende Thatsachen:

1) Beide Oele haben fast denselben Geruch, und die Analogie in dieser Hinsicht wird noch viel frappanter, wenn man das Oel der *Spiraea* an Kali bindet, die erhaltenen Krystalle auspresst und das saure Oel mittelst Weinsteinsäure frei macht.

2) Beide Oele lösen sich in Wasser und ertheilen demselben die Eigenschaft, Eisenoxydsalze violettroth zu färben. Die Nüancen sind so identisch, dass man beide von einander nicht zu unterscheiden vermag.

3) Wird das Oel der *Spiraea* mit einer concentrirten Lösung von Kali gemischt, so wird es fest. Es bildet ein gelbes Salz, welches, ausgepresst und in kochendem Alkohol gelöst, beim Erkalten krystallinische Blättchen von schöner gelber Farbe fallen lässt. Diese färben sich, dem Lichte ausgesetzt, schnell grauschwarz.

Das Oel des Salicins verhält sich ganz gleich.

4) Ich schüttelte die wässerige Lösung des Spiraeaöls mit Kupferoxydhydrat und erhielt einen starken flockigen Niederschlag von grüngelblicher Farbe.

Das Salicinöl verhält sich ganz eben so, und die Niederschläge besitzen ganz gleiche Eigenschaften.

5) Behandelt man das Spiraeaöl mit Salpetersäure, so erhält man zwei saure Producte, von denen das eine gelb, das andere farblos ist, und ganz ähnlich denen, welche das Salicinöl unter ähnlichen Umständen erzeugt.

6) Endlich liess ich einen Strom von Chlor in das Spiraeaöl streichen. Anfangs färbte es sich violett; diese Färbung verschwand bald, es entwickelte sich eine Menge Salzsäure und zugleich bildete sich ein krystallinisches Product. Dieses letzte verhielt sich genau wie das Salicylchlorür. Es war mir unmöglich, beide durch den Anblick, die Art der Sublimation, des Schmelzens und der Krystallisation aus Alkohol zu unterscheiden. Ich stellte mit dieser Chlorverbindung eine Analyse an und fand in mehreren Versuchen 53% Kohlenstoff und 3,2% Wasserstoff, Resultate, welche von denen des Hrn. Löwig sehr abweichen, aber sich der Zusammensetzung des Chlorsalicyls sehr nähern, welches 54 Kohlenstoff und 3,2 Wasserstoff bei der Analyse gab. Man kann für jene Verbindung keine Formel finden, welche von der des Hrn. Piria für dieses verschieden wäre.

Die Verbindung des Chlors mit dem Spiraeaöl verbindet sich mit dem Kali zu einem gelben krystallinischen Salze. Das Salicylchlorür besitzt dieselben Eigenschaften.

Wenn die Identität, welche, wie ich glaube, zwischen diesen beiden Körpern besteht, durch neue Versuche, die mehr Material erfordern, als mir zu Gebote stand, festgestellt wäre, so würde die Arbeit des Hrn. Piria die Aufmerksamkeit der Chemiker in doppelter Weise in Anspruch nehmen, sowohl durch die merkwürdigen Stoffe, mit denen er die Wissenschaft bereichert hat, als auch durch dieses neue Beispiel der Erzeugung einer organischen Substanz durch Proceduren, welche denen sehr ähnlich sind, welche die Natur öfters befolgt. Nichts ist für junge Chemiker ermuthigender als dergleichen Erfolge, welche so viel andere der Art versprechen.

Hr. Pagenstecher hat die Güte gehabt, mir seine Abhandlung zuzusenden; ich habe mich beeilt, sie zu übersetzen, um sie den französischen Chemikern zugänglich zu machen. Unter den Beobachtungen, welche sie enthält, schien mir namentlich eine von Interesse. Der geschickte Berner Pharmaceut hat sich überzeugt, dass die Blumen der *Spiraea* nicht das Oel ganz fertig gebildet enthalten, es bildet sich erst mit Hülfe des Wassers bei der Destillation; ein neues bemerkenswerthes Beispiel, welches das Spiraeaöl dem der bittern Mandeln analog macht u. s. w.

LXXXXIII.

Ueber das Phloridzin.

Von

STAS.

(Compt. rend. 1839, T. VIII, p. 71.)

Das Phloridzin, entdeckt von den Herren de Koninck und Stas, findet sich in der Wurzelrinde der Aepfelbäume und bietet Eigenschaften dar, welche es dem Salicin und Orcin nahe stellen.

Unter der gleichzeitigen Einwirkung der Luft, des Wassers und des Ammoniaks absorbirt es schnell eine grosse Menge Sauerstoff und verändert sich schnell in eine Substanz von prachtvoll blauer Farbe.

Dieser Körper ist ein Ammoniaksalz, durch einen rothen färbenden Stoff gebildet, welchen man leicht davon unterschei-

den kann und welcher im Zustande der Reinheit, wie der Indigo, die Eigenschaft besitzt, sich unter dem Einflusse desoxydirender Ursachen zu entfärben und in Berührung mit Sauerstoff seine Farbe wieder anzunehmen.

Diese Umänderung des farblosen Phloridzins in eine rohet Substanz ist ganz analog der des Orcins in Orceïn, da diese, wie Hr. Robiquet gezeigt hat, ebenfalls unter dem Einflusse des Wassers, der Luft und des Ammoniaks zu Stande kommt, ohne dass irgend ein anderer Körper gebildet würde. Analytische Versuche des Hrn. Dumas sollen beweisen, dass diese Umwandlung des Orcins in Orceïn gleichfalls vor sich gehen kann durch eine einfache Absorption von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, diese letztern in dem Verhältniss, wie sie Ammoniak bilden.

Unter dem Einflusse von Säuren zertheilt sich das Phloridzin und erzeugt zwei bestimmt verschiedene Körper, von denen der eine Traubenzucker, der andere ein neuer Körper ist, *Phloretin*; dieses ist weiss, krystallisirt in kleinen Plättchen von süssem Geschmack, ist wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure und Alkalien.

Bei der Verwandlung des Phloridzins in Phloretin verliert jenes Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, in welchem diese Körper Traubenzucker bilden.

LXXXXIV.

Ueber das Orcin.

Von

DUMAS.

(Annalen der Pharm. B. XXVII, p. 140.)

Von den Materien, welche zu veränderlich sind, als dass die Dichtigkeit ihres Dampfes für genau gehalten werden könnte, giebt es eine ziemliche Anzahl; wenn man sie destillirt, so hinterlassen sie immer etwas Kohle, und bestimmt man ihre Dichtigkeit, so bleibt ein gefärbter Rückstand und auf dem Boden des Ballons einige Spuren von Kohle in concentrischen Ringen.

Die Erfahrung hat mir gezeigt, dass die Spuren von Kohle eine Art von Veränderung anzeigen, die viel weniger zu fürchten ist als die Bildung der braunen Materien, wie diess z. B. bei den ätherischen Oelen der Fall ist; wenn sich die Verkohlung auf diese dünnen Häutchen beschränkt, die sich in concentrischen Ringen im Ballon ansetzen, so hat man niemals grosse Abweichungen in dem Versuche. . . .

Als Beispiel führe ich hier die Dichtigkeit des Dampfes des Orcins an, einer der schönsten Materien der organischen Chemie, deren Studium mich sehr lebhaft beschäftigt hat, in Beziehung von Fragen jeder Art, welche sie anregt.

Hr. Robiquet, dem man die Entdeckung und Untersuchung der Hauptreactionen dieser so merkwürdigen Substanz verdankt *(Ann. de Pharm. Bd. 15, p. 289)*, hat auch eine Elementaranalyse des destillirten Orcins ausgeführt; diese Analyse ist sehr genau, allein sie genügt nicht zur Bestimmung des Atomgewichtes des Orcins; ich habe mich damit beschäftigt, dieses aufzufinden, und bin nicht ohne Schwierigkeit dazu gelangt.

Das Orcin geht nur mit Bleioxyd eine Verbindung ein, und um diese immer von constanter Zusammensetzung zu erhalten, mischte ich zu seiner kochenden Auflösung etwas Ammoniak und setzte dann tropfenweise eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd zu. Man hörte mit dem Zusatze auf, bevor die Hälfte des Orcins mit Bleioxyd verbunden war. Den Niederschlag liess man mit der überschüssiges Orcin enthaltenden Flüssigkeit digeriren, sammelte ihn dann auf einem Filter und wusch ihn hinreichend mit kochendem Wasser aus.

0,502 des im leeren Raume bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,543 schwefelsaures Bleioxyd.

1,250 lieferten 0,693 Kohlensäure und 0,133 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	15,34
Wasserstoff	1,18
Sauerstoff	3,88
Bleioxyd	79,60
	100,00.

Um jeder Täuschung über die wahre Zusammensetzung dieses Salzes vorzubeugen, bereitete ich eine neue Quantität da-

von durch unmittelbare Präcipitation des Orcins mittelst basisch-essigsauren Bleies, und analysirte diese.

0,666 gaben 0,725 schwefelsaures Bleioxyd = 80,0 p.C. Oxyd. Einen Theil des Products kochte ich mit neutralem essigsaurem Bleisalz und analysirte dann, nach dem Auswaschen, von Neuem. Diese Behandlung hatte den Zweck, das freie Bleioxyd aufzulösen, das mit dem Niederschlage gemengt sein konnte.

0,764 gaben 0,829 schwefels. Bleioxyd = 79,8 p.C. Oxyd.
0,644 — 0,700 — — = 79,9 p.C. —
1,200 lieferten ferner 0,683 Kohlensäure und 0,123 Wasser.

Hiernach erhält man:

Kohlenstoff	15,75
Wasserstoff	1,14
Sauerstoff	3,15
Bleioxyd	79,95
	100,00.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass das Orcin mit dem basischen Bleisalze einen Niederschlag giebt, der mit dem ersten aus salpetersaurem Bleioxyd erhaltenen identisch ist, kamen mir einige Zweifel hinsichtlich des Zustandes des Orcins. Bis jetzt hatte ich Orcin angewendet, das aus Wasser krystallisirt war und folglich die grösste Menge Wasser enthielt; ich wollte nun meine Versuche mit destillirtem Orcin wiederholen. Dieses wurde also in kochendem Wasser gelöst und mit basisch-essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen, wobei überschüssiges Orcin in der Flüssigkeit gelassen wurde.

0,336 gaben 0,367 schwefelsaures Bleioxyd.
1,200 — 0,657 Kohlensäure und 0,120 Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	15,15
Wasserstoff	1,11
Sauerstoff	3,40
Bleioxyd	80,34
	100,00.

Die Bleiverbindung hat hiernach eine constante Zusammensetzung, welches auch der Zustand des Orcins sein mag. Die Formel dieses Salzes ist merkwürdig; sie lässt sich ausdrücken durch:

18 At.	Kohlenstoff	1377,36	—	15,7
16 -	Wasserstoff	100,00	—	1,1
3 -	Sauerstoff	300.00	—	3,5
5 -	Bleioxyd	6972,50	—	79,7
		8749,86	—	100,0.

Hiernach ist die Zusammensetzung des krystallisirten Orcins leicht zu verstehen, denn sie entspricht genau der vorstehenden Verbindung.

I, 0,346 krystallisirtes Orcin gaben 0,722 Kohlensäure und 0,211 Wasser.

II. 0,302 sublimirtes und dann in Wasser krystallisirtes Orcin gaben 0,637 Kohlensäure und 0,190 Wasser.

Ich machte von dieser Substanz sehr viele Analysen, da sie schwierig zu verbrennen ist; ich erhielt zuweilen 56 oder 57 p.C. Kohlenstoff anstatt 58; die gelungenen Analysen gaben mir aber immer die letztere Zahl.

Aus diesen Analysen ergiebt sich die folgende Formel:

		Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
18 At.	Kohlenstoff	1377,36	58,8	57,73	58,35
26 -	Wasserstoff	162,50	6,9	6,77	6,98
8 -	Sauerstoff	800,00	34,3	35,50	34,67
1 At. kryst.	Orcin =	2339,86	100,0	100,00	100,00.

Man weiss, dass das Orcin in einer hinreichend hohen Temperatur Wasser verliert; wenn es entwässert ist, so lässt es sich ohne Veränderung destilliren; nichts desto weniger ist es schwierig, sich wasserfreies Orcin in constantem Zustande zu verschaffen, denn es nimmt in der Vorlage oder in dem Halse der Retorte wieder Wasser auf, wenn man nicht die äusserste Vorsicht gebraucht.

Das durch Aufkochen vom Wasser befreite Orcin destillirt bei 287—290° C., und wenn man rasch verfährt, so destillirt es ohne Veränderung über.

Da diese Materie, beim Zerreiben an der Luft, wieder Wasser aufnimmt, so stellte ich einige besondere Analysen an, um den Wasserstoff zu bestimmen, wonach ich 6,5 p.C. Wasserstoff erhielt. Nach den gelungensten Versuchen gaben 0,300 Orcin 0,735 Kohlensäure, was zu folgender Formel führt:

				Ber.		Gef.
18 At.	Kohlenstoff	1377,36	—	68,7	—	67,78
20 -	Wasserstoff	125,00	—	6,2	—	6,50
5 -	Sauerstoff	500,00	—	25,1	—	25,72
		2002,36	—	100,0	—	100,00.

Die Analyse von Hrn. **Robiquet** stimmt für den Kohlenstoff, was hier das Wesentliche ist, sehr gut überein.

Das Orcin besitzt eine Eigenschaft, die für mich, als ich diese Untersuchungen machte, neu war; es ist diess nämlich seine Fähigkeit, sich mit mehreren Atomen Bleioxyd zu verbinden, die offenbar eben so viele Atome Wasser ersetzen. Hätten zufällig die Elemente des Salzes $C_{18} H_{16} O_3$, 5PbO die Zahl 5 als gemeinschaftlichen Divisor gehabt, so wäre sicher eine Formel angenommen worden, in der nur 1 Atom Bleioxyd enthalten gewesen wäre und die also nur $\frac{1}{5}$ des wahren Atoms ausgedrückt hätte.

Zur Feststellung des Atomgewichts des Orcins wurde die Dichtigkeit seines Dampfes bestimmt; das hierzu verwendete Orcin kochte bei 290°.

Uebergewicht des Ballons	0,350
Temperatur des Dampfes	310° C.
Temperatur der Luft	22° C.
Barometer	0,760
Capacität des Ballons	144 C.C.
Zurückgebliebene Luft	0
Gewicht eines Liters	7,4
Dichtigkeit des Dampfes	5,7.

Da bei diesem Versuche nur eine kleine Quantität der Materie eine Veränderung erlitten hatte, so muss sich die Dichtigkeit des Orcindampfes der nach der oben angenommenen Formel berechneten Zahl nähern, wenn diese Formel wirklich genau ist.

Man erhält nun:

$$C_{18} = 15,1776$$
$$H_{20} = 1,3760$$
$$O_5 = 5,5130$$
$$\frac{22,0666}{4} = 5,5166.$$

Diese Resultate stimmen so überein, dass man die Formel des Orcins als beinahe festgestellt betrachten kann.

Es bleibt nun noch übrig, die Bildung des so wichtigen Farbstoffes zu erklären, welcher aus dem Orcin unter gleichzeitiger Einwirkung des Wassers, der Luft und des Ammoniaks entsteht und den Hr. **Robiquet** mit dem Namen *Orceïn* bezeichnet hat.

Da das Orceïn nicht krystallisirt, so ist man über seine Reinheit immer in einigem Zweifel.

I. 0,305 im leeren Raume bei 100° getrocknetes Orceïn gaben 0,617 Kohlensäure und 0,145 Wasser.

II. 0,305 lieferten 21 C.C. feuchtes Stickgas bei 16° und 0,157 Barom.

Hiernach erhält man folgende Zusammensetzung:

				Ber.		Gef.
16 At. Kohlenstoff		1224,0	—	55,3	—	55,9
18 - Wasserstoff		112,5	—	5,0	—	5,2
2 - Stickstoff		177,0	—	7,9	—	7,9
7 - Sauerstoff		700,0	—	31,8	—	31,0
1 At. Orceïn	=	2213,5	—	100,0	—	100,0.

Um diese Analyse zu controliren und um mich ausserdem zu überzeugen, ob das Orceïn eine eigentlich stickstoffhaltige Materie sei, stellte ich die Silberverbindung dar. Wäre das Orceïn ein Ammoniaksalz, so ist es wahrscheinlich, dass das erhaltene Silbersalz keinen Stickstoff enthielte.

Ich bereitete dieses Silbersalz, indem ich das Orceïn in kochendes Wasser brachte, dem etwas Ammoniak zugesetzt war. Nachdem es einige Augenblicke gekocht hatte, um das überschüssige Ammoniak zu verjagen, erhielt man eine Flüssigkeit von prachtvoller violetter Farbe, die nach Zusatz einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen dunkel-violetten Niederschlag gab, der beim Austrocknen fast schwarz wurde.

I. 0,177 dieses Silbersalzes hinterliessen beim Verbrennen 0,097 metallisches Silber.

II. 0,374 lieferten 0,336 Kohlensäure und 0,060 Wasser.

III. 9,242 lieferten 7,25 C.C. feuchtes Stickgas bei 8° und 0,770 Bar.

Man erhält hiernach folgende Zusammensetzung:

				Ber.		Gef.
16 At.	Kohlenstoff	1224	—	24,48	—	24,6
16 -	Wasserstoff	100	—	2,00	—	1,8
2 -	Stickstoff	177	—	3,52	—	3,5
6 -	Sauerstoff	600	—	12,00	—	11,5
2 -	Silberoxyd	2900	—	58,00	—	58,6
1 At.	Silbersalz =	5001	—	100,00	—	100,0.

Diess ist die vorhergehende Formel minus 1 At. Wasser; sonderbarer Weise wären hier aber, an der Stelle dieses Atoms Wasser, 2 At. Silberoxyd in Verbindung mit $C_{16}H_{16}N_2O_8$ getreten.

Durch Auflösen des Orceïns in ammoniakhaltigem Wasser würde sich demnach ein basisches Salz bilden, und durch Niederschlagen dieses Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd hätte sich eben so ein basisches Silbersalz gebildet.

Drückt man die Zusammensetzung des Orceïns durch $C_{16}H_{16}N_2H_8$ aus und vergleicht diese mit der des Orcins, so muss man, wenn der Stickstoff, der in das Orceïn eingeht, vom Ammoniak herrührt, bei der Bildung des Orceïns

$$C_{18}H_{16}O_3 + N_2H_6$$

in Betracht ziehen. Diese beiden Körper constituiren das Orceïn, $C_{16}H_{16}O_8N_2$, indem sie C_2H_6 verlieren und O_3 aufnehmen.

Es bleibt noch das Verschwinden von C_2H_6 zu erklären übrig; es muss hierbei ausser dem Orceïn, durch die Wirkung der Luft und des Ammoniaks auf das Orcin, noch irgend ein anderes Product entstehen, das man in dem Rückstande der Einwirkung suchen muss *).

---

*) Eine Quantität sehr reines Orcin, das ich der Güte des Hrn. Robiquet verdanke, gestattete eine Wiederholung der Analyse dieses interessanten Körpers. Hr. Will erhielt durch die Verbrennung von 0,548 krystallisirtem Orcin — 1,164 Kohlensäure und 0,333 Wasser. Diess giebt für 100 Theile:

Kohlenstoff	58,454
Wasserstoff	6,755
Sauerstoff	34,791
	100,000.

Hieraus entwickelt sich die Formel:

C_{18}	=	1375,83	—	59,1
H_{24}	=	149,75	—	6,5
O_8	=	800,00	—	34,4
		2325,58	—	100,0.

LXXXXV.

Zerlegung einiger Aetherarten.

Von

RICHARD FELIX MARCHAND.

Die Methode, welche ich bei der Analyse dieser Flüssigkeiten anwandte, ist die, welche Mitscherlich bei dergleichen Substanzen befolgt und deren wesentlichste Eigenthümlichkeiten in dem Einschliessen derselben in zugeblasene Kugeln und im Hinüberleiten des Sauerstoffgases besteht. Den Dampf der Aetherarten konnte ich leider nicht wiegen.

1. Zimmtäther.

Durch Destillation eines Gemenges von 4 Th. absolutem Alkohol, 2 Th. Zimmtsäure und 1 Th. Chlorwasserstoffsäure erhält man diesen Aether sehr leicht. Da er einen hohen Kochpunct besitzt, kann man das zuerst Uebergegangene mehrmals

---

Das mit Bleioxyd verbundene Orcin muss mithin durch die For- $C_{18}H_{14}O_3$ ausgedrückt werden. Bei der Verwandlung des Orcins in die gefärbte Substanz, bei Gegenwart von Ammoniak und Sauerstoff, habe ich kein anderes Product bemerkt, und ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass dieses, also das Orceïn, allen Kohlenstoff des Orcins enthält. In dieser Voraussetzung lässt sich seine Zusammensetzung durch folgende Formel mit der grössten Wahrscheinlichkeit ausdrücken:

Zu einem Atom Orcin, in wasserfreiem Zustande gedacht, treten 5 At. Sauerstoff und 1 Aeq. Ammoniak.

1 At. Orcin	=	$C_{18}H_{14}O_3$
5 - Sauerstoff	=	O_5
1 Aeq. Ammoniak	=	$H_6\ N_2$
1 At. Orceïn		$C_{18}H_{20}O_8N_2$.

Diese Formel giebt für das Orceïn:

C_{18}	=	1375,83	—	55,5
H_{20}	=	124,79	—	5,0
O_8	=	800,00	—	7,1
N_2	=	177,05	—	32,4
		2477,67	—	100,0,

was ohne Zweifel mit dem Resultate der Versuche des Hrn. Dumas näher übereinstimmt als die Formel, welche er entwickelt hat; man wird bemerken, dass die Verwandlung des Orcins in Orceïn auf eine ähnliche Weise vor sich geht wie die des farblosen Murexans in das purpurfarbige Murexid unter den nämlichen Verhältnissen.

J. Liebig.

zurückgiessen; es bleibt zuletzt eine ölige Flüssigkeit in der Retorte, nachdem ungefähr ¾ des Inhaltes übergegangen sind; diese schüttelt man mit Wasser, giesst diess davon ab und destillirt ihn über Bleioxyd ab. Ist die Temperatur bis auf 260° gestiegen, so geht reiner Aether über. Dieser ist wasserhell, mit einem kleinen Stich in das Gelbliche, besitzt bei 12° C. ein spec. Gew. von 1,13, einen zimmtähnlichen ätherisch-aromatischen Geruch und Geschmack, siedet bei 28″ B. bei 260°, ist in Wasser unbedeutend, sehr leicht in Aether und Alkohol löslöch. Mit Kali in Berührung, zerfällt er sehr bald in Aether und Zimmtsäure, welche sich mit dem Kali verbindet. Mit Ammoniak scheint er eine besondere Verbindung zu liefern. Rauchende Salpetersäure wirkt gar nicht oder schwach auf ihn ein.

Bei der Analyse lieferten:

0,328 Gr. Zimmtäther
0,8935 Gr. Kohlensäure
0,2035 Gr. Wasser.

Diess beträgt 75,32 % Kohlenstoff, 6,89 % Wasserstoff.

Bei einer zweiten Analyse lieferten:

0,335 Grm. Zimmtäther
0,912 Gr. Kohlensäure
0,207 Gr. Wasser.

Diess entspricht 75,27 % Kohlenstoff und 6,72 % Wasserstoff. Leiten wir daraus eine Formel ab, so finden wir: $C_{11}H_{12}O_2$ oder $C_{22}H_{24}O_4$. Diese ergiebt:

				1.	2.
C_{22}	= 1681,570	=	75,362	75,32	75,27
H_{24}	= 149,754	=	6,711	6,89	6,72
O_4	= 400,000	=	17,927		
	2231,324		100,000.		

Daraus folgt, dass der Zimmtäther aus einem Atom wasserfreier Zimmtsäure, $C_{18}H_{14}O_3$, und einem Atom Aethyloxyd besteht *).

2. *Ameisenäther.*

Die Darstellung und die Eigenschaften dieses Körpers sind bekannt. Der, welchen ich analysirte, war über Chlorcalcium

*) Hr. Herzog hat gleichfalls den Zimmtäther analysirt, und zwar mit ganz ähnlichen Resultaten. Er fand in zwei Versuchen:

C	74,908	75,213
′	6,802	6,947.

S. Arch. d. Pharm. B. 67, p. 74.

vollständig getrocknet; sein Kochpunct betrug 54°. Das spec. Gew. seines Dampfes beträgt bekanntlich nach Liebig's Versuchen 2,57.

0,425 Gr. lieferten:

0,749 Gr. Kohlensäure
0,315 Gr. Wasser.

Diess sind 48,87% Kohlenstoff und 8,23% Wasserstoff.

Diess stimmt mit der für den Ameisenäther angenommenen Formel, welche durch das spec. Gew. besätigt wird, überein. Diese giebt:

C_6	=	458,622	=	49,13	48,87
H_{12}	=	74,877	=	8,02	8,23
O_4	=	400,000	=	42,85	
		933,499		100,00.	

LXXXVI.

Ueber die Respiration der Pflanzen.

Von

EDWARDS und COLIN.

(Compt. rend. T. VII, p. 922.)

Ueber die Respiration der Pflanzen besitzen wir einige Erfahrungen, welche zu den schönsten gehören, die die Pflanzenphysiologie aufzuweisen hat; diess gilt indess nicht von der Theorie, welche diese vereinigt und erklärt. Es schien uns immer sehr schwierig, dieselbe von der Respiration des Samenkornes bis zu der der Blätter anzunehmen.

In der That hat man in der Respiration des Samenkornes kaum ein anderes Phänomen gesehen als eine Kohlensäureentwickelung; man erklärt sie aus einer Verbindung des Sauerstoffes der Luft mit dem Kohlenstoffe des Samenkornes. So würde dasselbe nur mit der atmosphärischen Luft in Beziehung stehen, und die Wirkung des Wassers in diesem Lebensprocesse der Pflanze würde durchaus gleich Null sein oder sich darauf beschränken, ihn einzuleiten und zu erleichtern, es würde aber nicht das Geringste zu der Erzeugung des Gases, das sich entwickelt, beitragen. Diess ist schon die erste Schwierigkeit bei dieser Theorie; sie bezieht sich auf das Keimen. Aber die welche sich gegen die Erklärung der Respiration der Blätter

darbieten, sind viel gewichtiger. In der Nacht hauchen diese Kohlensäure aus, am Tage absorbiren sie dieselbe wieder und entwickeln unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes Sauerstoff. Diess sind die Erscheinungen, und diess die Erklärung, welche man davon giebt: Die absorbirte Kohlensäure würde durch die Pflanze zersetzt, welche den Kohlenstoff assimilirt und den Sauerstoff entwickelt.

Diess heisst aber der Pflanze eine Kraft zuschreiben, welche wir nur schwer annehmen können; nämlich die Fähigkeit, Kohlensäure zu zerlegen; es findet sich diese nicht leicht in dem Mineralreiche, wo die grösste Einfachheit der Zusammensetzung der Körper ihre zersetzende Kraft vermehrt und wo die viel beträchtlichere Anzahl der Elemente, vertheilt unter den verschiedenen Verbindungen dieses Reiches, es viel wahrscheinlicher macht, dass sich eines darunter befindet, welches diese Eigenscheft besitzt.

Endlich würde das Wasser bei diesem Processe so gut wie Null sein, obgleich seine Anwesenheit für die Pflanzen von höchster Nothwendigkeit ist, und man weiss durchaus nicht, welche Rolle es spielt. Diess sind die Beobachtungen, welche uns bestimmt haben, die Prüfung dieser Function der Pflanzen wieder aufzunehmen.

Bisher sind die Versuche über die Respiration der Samenkörner stets in der Luft angestellt worden; oder, wenn man sie im Wasser angestellt hat, beschränkte man sich darauf, die Erscheinungen, welche dort stattfinden, durch die in der Luft zu erklären; man hat nicht untersucht, was sich in diesem Liquidum an Gas entwickele, also auch nicht das Verhältniss bestimmt.

Diess haben wir gethan, und es hat uns zu sehr merkwürdigen Resultaten geführt. Wir haben in einem grösseren Maassstabe gearbeitet, um die Wirkungen des Experiments besser wahrnehmen zu können.

Wir wählten dazu einen Ballon mit einem geraden Halse, welcher 3 bis 4 Litr. Wasser fasste; füllten ihn mit dieser Flüssigkeit an und brachten 40 Saubohnen hinein, welche gross und ohne Risse in der Hülle und ohne Fehler waren. An den Ballon brachten wir eine mit Wasser gefüllte gekrümmte Röhre,

welche unter eine Eprouvette, gleichfalls mit Wasser angefüllt, mündete.

So waren die Bohnen allein mit dem Wasser in Berührung und mit der Luft, welche dieses enthielt, und welche sich bei der Art, wie das Experiment angestellt war, nicht erneuern konnte. Diess ist eine Grundbedingung, von welcher der Erfolg des Experiments abhängt. Die erste Erscheinung, welche sich zeigte, war die Entwickelung einiger Luftblasen aus den Bohnen. Anfangs waren diese Blasen sehr klein, vergrösserten sich unmerklich und wurden in einem Zeitraume von 24 Stunden sehr deutlich.

Diese Gaserzeugung war schon eine sehr ungewöhnliche Erscheinung, welche nicht bemerkt worden war und kaum mit den früheren Ideen über die Keimung vereinbar schien, wofern man nicht annehmen wollte, dass sie von der Luft, welche die Bohnen eingeschlossen haben konnten, herrühre. Diese Vermuthung indessen musste bald schwinden, da die Gasentwickelung unausgesetzt zunahm und zu beträchtlich wurde, als dass man sie dieser Ursache hätte zuschreiben können.

Es war nun gewiss, dass das Gas aus den Bohnen herrührte; denn bevor sie in den Apparat eingebracht waren, legten wir sie in Wasser und rieben ihre Oberfläche, um die anhängende Luft davon zu entfernen. Lange Zeit, während sie in dem Apparate unter Wasser sich befanden, bemerkte man kein Gas an ihrer Oberfläche, aber es bildete sich nach und nach. Bei einer anderen Gelegenheit sahen wir, dass das Gas, als wir die Bohnen zerschnitten hatten, sich aus dem Parenchym entwickele. Viele Bohnen wurden durch die anhängenden Gasblasen in die Höhe gehoben und fielen, als diese entwichen, wieder herab.

Nach einem Zeitraume von wenigstens 4 Tagen unterbrachen wir den Versuch. Unsere erste Sorge war, die Samenkörner zu wägen, um zu sehen, wie viel Wasser sie absorbirt hatten, und wir fanden constant, dass sie mehr als ihr eigenes Gewicht aufgenommen hatten. Das Gewicht der Bohnen betrug 100 Gr. und das des aufgenommenen Wassers 120 Gr.

Der wichtigste Punct war, sich zu überzeugen, ob die Samenkörner noch lebten und fähig wären, zu keimen, denn es ist klar, dass diess eine unerlässliche Bedingung ist, um fest-

zustellen, ob die Gasentwickelung im Wasser das Ergebniss eines natürlichen und normalen Processes war. Beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit hatten einige Bohnen einen Riss, gegenüber der Stelle, wo sich die Radicula befindet; jedoch waren nur 3 bis 4 in diesem Zustande.

Lebten die Bohnen, so war der Process ein normaler; wir pflanzten sie daher zugleich mit anderen, welche keinem Versuche unterworfen gewesen waren, und hatten die Freude, sie beide gleich gut aufgehen zu sehen. Die beste Art, den Versuch anzustellen, ist, sie in feuchtem Papiere zwischen zwei Tellern aufzubewahren. Im Sommer hatten sie alle den andern Tag gekeimt und die Radiculae waren 4—5 Linien lang.

Jetzt bemerkten wir, was die Gasentwickelung betrifft, dass das Gas, welches, das Wasser durchstreichend, in die Eprouvette gestiegen war, nur ein Zeichen des Processes abgab, da es nur den Ueberschuss dessen betrug, was nicht im Wasser selbst aufgelöst war; so musste es denn auch in viel geringerer Quantität erscheinen, als es gebildet war.

Das ganze Interesse des Versuches hängt hier von der Luftmenge ab, welche von Natur in dem Wasser befindlich ist, verglichen mit der, welche durch die Samenkörner gebildet war. Wir haben mehrere Versuche angestellt, um die Luftmenge zu bestimmen, welche in dem Brunnenwasser enthalten war, dessen wir uns bedienten. Wir fanden, dass das Wasser in unserem Ballon vor dem Versuche im Mittel 7,5 Centilitr. Luft enthielt, nach dem Versuche haben wir mehr als ein halbes Litr. daraus ausgetrieben (55,2 Centilitr. in einem Versuche von 5 Tagen); zieht man davon die 7,5 Centilitr. ab, so findet man 47,7 Centilitr. Gas, welche allein durch die Wirkung des Wassers auf die Bohnen gebildet sind. In einem anderen Versuche von 6 Tagen fanden wir den Gasüberschuss 50,5 Centilitr.

Diese Wirkung ist so hervortretend und zeigt sich in einem so grossen Maassstabe, dass man nicht den geringsten Zweifel gegen die Wirkung des Wassers bei der Respiration der Bohnen machen kann.

Es handelte sich nun darum, zu erfahren, was die Analyse dieser entwickelten Gasarten ergeben würde. Diess war: 1) Eine ausserordentliche Quantität von Kohlensäure. Von den 55 Centilitr., welche ein Versuch von 5 Sommertagen erzeugt

hatte, bestanden 48 Centilitr. aus Kohlensäure. 2) Eine sehr kleine Quantität Sauerstoff. 2,5 Millilitr., 3,6,5 Centilitr. einer Gasart, welche Stickstoff zu sein schien. Das Ergebniss ist also 1) eine grosse Quantität Kohlensäure, 2) fast kein Sauerstoff, 3) eine Gasmenge, welche wir für den Moment als Stickstoff betrachten und welche fast die im Wasser enthaltene Luftmenge erreicht.

Woher kommt nun diese grosse Menge Kohlensäure, da die im Wasser enthaltene Luft so gut wie gar nicht einwirkt? Es ist klar, dass der Sauerstoff nicht aus der im Wasser enthaltenen Luft herrührt, daher aus den Elementen des Wassers selbst stammen muss. Das Wasser wird daher zersetzt; der Sauerstoff desselben vereinigt sich mit dem Kohlenstoffe des Samens und bildet Kohlensäure, welche entweder ganz oder theilweise entweicht.

Was wird nun aus dem andern Elemente des Wassers, dem Wasserstoffe? In dem Gasgemenge fanden wir keine Spur davon, daher wird er vom Samen absorbirt.

Aus unseren Versuchen ergeben sich daher folgende Resultate:

1) Das Wasser wird zersetzt.

2) Der Sauerstoff desselben verbindet sich mit dem Kohlenstoffe zu Kohlensäure.

3) Diese entweicht aus dem Samen entweder vollständig oder zum Theil.

4) Der Wasserstoff wird durch die Samen ganz oder zum Theil absorbirt.

Diess sind die wichtigsten Grunderscheinungen, welche sich auf die Respiration der Pflanzen beziehen, und namentlich gilt diess von der Wasserzersetzung, einer Thatsache, welche der bis jetzt angenommenen Theorie gänzlich fremd war.

Die hier erwähnten Thatsachen stimmen zum Theil genau mit denen überein, welche Hr. **Boussingault** in seinen Arbeiten beschrieben hat.

LXXXXVII.

Ueber die Zusammensetzung der Holzsubstanz.

Von

PAYEN.

(Compt. rend. T. VIII, p. 51.)

Seit langer Zeit ist man gewohnt, die Zusammensetzung der Holzfaser als bekannt anzunehmen. Die Analysen des Eichen- und Buchenholzes der Herren Gay-Lussac und Thénard führten darauf hin, die Holzsubstanz anzusehen als zusammengesetzt aus 53% Kohle und 47% Wasser. Die Untersuchungen des Hrn. Payen beweisen, dass man zu eilig generalisirt habe.

Er hat sich überzeugt, dass Substanzen, von denen man glaubte, sie mit der Holzfaser vereinigen zu dürfen, wie die Baumwolle, das Mark des Hollunders, das Mark der *Aeschynomene paludosa*, das Gewebe einiger Samenkörner, genau die Zusammensetzung wie das Amidon besitzen, nämlich 44 Kohlenstoff, während der Rest aus Sauerstoff und Wasserstoff besteht, in dem Verhältnisse, um Wasser zu bilden.

Ganz damit im Widerspruche lieferte das wirkliche Holz ihm 54 Kohlenstoff, 6,2 Wasserstoff und 39,8 Sauerstoff; woraus folgt, dass das Holz mehr Wasserstoff enthält, als dass es mit dem Sauerstoffe Wasser bilden könnte.

Diese Erscheinung ist in jeder Hinsicht beachtenswerth, denn sie stimmt genau mit den neuen Versuchen der Herren Colin und Edwards überein, welche zeigten, dass die Pflanzen im Stande sind, Wasser zu zersetzen, und denen des Hrn. Boussingault, welche feststellten, dass die Pflanzen während des Wachsens Wasserstoff aufnehmen.

Die Beobachtung des Hrn. Payen zeigt ausserdem, dass die Holzsubstanz, ungeachtet aller Analogien, zu einer anderen Classe wie das Amidon und der Zucker gehört, denen man sie bisher immer an die Seite gestellt hat.

Durch die Beobachtungen eines Mitgliedes der Academie wurde Hr. Payen noch weiter geführt: er hat eine genaue und glückliche Trennung zweier organischen Principe des Holzes ausgeführt.

Es befindet sich in dem Holze das Primitivgewebe, welches dem Amidon isomer ist, wir nennen es *Cellulose*, und ausserdem eine Substanz, welche die Zellen ausfüllt und die wirkliche Holzsubstanz darstellt.

Hr. Payen hat diese letztere in Salpetersäure gelöst und auf diese Weise bei dem Buchenholze die Zellen von dem Holze, das sie anfüllte, befreit. Die Analyse dieses Rückstandes ergab 44 Kohle und 56 Wasser, während das Holz selbst 54 Kohle, 6,2 Wasserstoff, 39,8 Sauerstoff enthielt. — Es kann daher über diesen Punct kein Zweifel sein: Das Holz besteht aus Zellen, welche dem Fliedermark hinsichtlich ihrer Zusammensetzung gleich sind und die mehr oder weniger mit einer an Kohle und Wasserstoff reicheren Materie angefüllt sind, welche die Salpetersäure auflöst.

Hr. Payen hielt es für interessant, zu untersuchen, ob die weisse Substanz des Holzes, die Cellulose, welche in ihrer Elementarzusammensetzung mit dem Dextrin übereinkommt, auch ein ähnliches Drehungsvermögen für das polarisirte Licht besitze. Er bereitete sich deshalb eine Auflösung dieser Substanz in concentrirter Schwefelsäure mit Hülfe einer sehr geringen Temperaturerhöhung. Die Flüssigkeit wurde sogleich klar und man beobachtete sie mit den Apparaten des Hrn. Biot. Nicht allein zeigte sich das Drehungsvermögen in demselben Sinne wie bei dem Dextrin, sondern die Intensität desselben war auch, so viel man urtheilen konnte, demselben analog. Wir haben also drei Substanzen, welche sehr charakteristische und in den Augen der Chemiker sehr verschiedene Eigenschaften besitzen, die Cellulose, das Amidon, das Dextrin, und in denen man denselben Körper erblicken kann, nur in verschiedenem Zustande der Anordnung.

Die Verschiedenheit zwischen den beiden Elementen war schon durch die Physiologen bemerkt worden, und namentlich durch Hrn. Mohl in Tübingen auf eine sehr bestimmte Weise, man war indessen über ihre Natur in Ungewissheit.

Durch die Versuche des Hrn. Payen würde man zu dem merkwürdigen Schlusse geführt, dass das Cellulargewebe dieselbe Zusammensetzung wie das Stärkmehl hat, und dass es dasselbe ist in den Samen der Früchte, in den Gurken, dem Marke und dem härtesten Holze; und dass in dem Holze diese

Zellen mehr oder weniger mit einer eigenthümlichen Substanz angefüllt sind, welche die eigentliche Holzsubstanz ist.

Ehe man diese Generalisirung zulässt, ist es nöthig, dass Hr. Payen auch die Substanz untersucht, welche die Zellen der Blätter bildet, eine Substanz, die sehr oft eine Veränderlichkeit zu zeigen scheint, welche sie von dem Zellgewebe des Markes unterscheiden würde.

LXXXVIII.

Ueber die bei der Verbrennung verschiedener einfacher und zusammengesetzter Körper entwickelte Wärme.

(Compt. rend. T. VII, p. 871.)

Schreiben des Hrn. Hess an Hrn. Arago.

St. Petersburg, d. 12. Octbr. 1838.

Mit grossem Bedauern habe ich aus den *Comptes rendus* vom 13. Sept. 1838 ersehen, dass die zahlreichen Versuche des Hrn. Dulong über die Wärme sich nicht unter seinen Papieren finden *). Ich selbst habe mich mit diesem Gegenstande vielfach beschäftigt **), beabsichtigte meine Versuche weiter auszudehnen, ehe ich sie publicirte, und sprach bei meiner Anwesenheit in Paris, im Sommer 1837, darüber mit Hrn. Dulong. Dieser theilte mir einige seiner Resultate mit, während ich versprach, davon vor der bald erfolgenden Veröffentlichung seiner Denkschrift darüber keinen Gebrauch machen zu wollen. — Jetzt, wo wir den Verlust dieses Gelehrten betrauern müssen, werden die Mittheilungen, die er mir gemacht hat, ein heiliges Vermächtniss, welches zu erfüllen ich mich beeile.

Die Zahlen, welche Sie unter den Papieren des Hrn. Dulong gefunden haben, können sich nicht allein auf die specifische Wärme beziehen, denn es hat derselbe viel über die

*) Hr. Dulong wurde der Wissenschaft am 19. Juli 1838 durch den Tod im 53. Jahre seines thatenreichen Lebens zu Paris entrissen. D. Red.

**) Hr. Hess las im Februar 1834 und im April 1836 über diesen Gegenstand in der Petersburger Academie zwei Abhandlungen vor. D. Red.

Wärmemengen gearbeitet, welche bei der Verbindung der Körper entwickelt werden. — Sie sehen hier einige Zeilen, welche ich am Abend nach meiner Unterhaltung mit Hrn. Dulong aufgezeichnet habe.

1) Die entwickelten Wärmemengen sind fast dieselben für dieselben Substanzen bei verschiedenen Temperaturen.

2) Die gleichen Volumina aller Gase entwickeln bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff *dieselbe Wärmemenge.*

3) Es entwickelt sich für dieselbe Stickstoffmenge auch *dieselbe Wärmemenge*, gleichgültig, ob sich eine Verbindung $R + O$ oder $R + 2O$ bildet.

4) Die entwickelten Wärmemengen sind bei den verschiedenen festen Substanzen sehr verschieden.

Dieses Schreiben hat Hrn. Arago Veranlassung gegeben, in dem Nachlasse des Hrn. Dulong, der ihm von der Familie desselben übergeben war, weitere Nachforschungen anzustellen, wo er die nachstehend abgedruckte Tafel auffand. Das Calorimeter, dessen sich Hr. D. dabei bediente, lernen wir aus der Beschreibung des Hrn. Cabart kennen, welcher junge Physiker das Glück hatte, mit Hrn. D. in dessen Laboratorium zusammen zu arbeiten.

Beschreibung des Kastens des Dulong'schen Calorimeters von Hrn. Cabart.

Ein rechtwinkeliger kupferner Kasten, 25 Centimeter tief, 7,5 Cent. breit und 10 Cent. lang, ist die Hülle, in welcher die Verbrennung geschieht. Der Sauerstoff, oder im Allgemeinen die verbrennende Gasart, kann durch zwei Röhren hineingeführt werden.

Die erstere steigt parallel mit der Wand herab und mündet seitwärts, dicht über dem Boden. Ihr oberer Theil ist cylindrisch, der übrige grössere abgeplattet und rechteckig. Die zweite ist unter dem Kasten befindlich, anfangs vertical und cylindrisch auf eine kleine Strecke, dann horizontal und abgeplattet, endlich wiederum cylindrisch und vertical. Die cylindrischen Theile dieser Röhren dienen als Dillen.

Nach dem Bedürfnisse wird die eine oder die andere angewendet. Das Gas, welches fortwährend durch die eine der-

selben hinzuströmt, führt, nachdem es die Verbrennung hervorgebracht hat, die etwa gebildeten gasigen Producte mit sich und tritt aus der Hülle durch einen rechteckigen Canal von 5 Cent. Weite, dessen Mündung dicht über dem Boden in der Wand sich befindet, welche dem Eintritte des Gases gegenüber liegt. Dieser Canal ist 6 bis 7mal um sich selbst gewunden, in fast horizontaler Richtung, steigt dann senkrecht herab, sodann wieder herauf, um in 2 cylindrische Dillen zu endigen, deren eine in der Axe des Rohres das Thermometer aufnimmt, welches die Temperatur des Gases bei seinem Austritte messen soll. Diess Gas strömt durch die andere Dille in ein Gasometer.

In einer der Ecken befindet sich ein Kupferrohr angelöthet, welches durch eine Glasplatte nach aussen hin verschlossen ist. Durch diese Oeffnung kann man die die Verbrennung begleitenden Erscheinungen beobachten.

Ein horizontales und auf der Ebene der vorhin beschriebenen Zuleitungsröhren winkelrechtes Rohr hat wahrscheinlich zur Verbrennung gewisser Flüssigkeiten dienen sollen.

Die obere Decke des Kastens ist an ihrem Rande mit einer Rinne umgeben, in welche man Quecksilber thut, und in welche die Ränder eines rechteckigen kupfernen Deckels, auf dem sich ein 2 Cent. weites Rohr von Kupfer befindet, eingreifen.

Die Hülle und ihre Anhänge, mit Ausnahme der Dillen, waren in einen rechtwinkeligen Kasten von 11 Litr. Inhalt eingeschlossen und von allen Seiten mit Wasser, das diesen Kasten anfüllte, umgeben. Die Temperatur dieses Wassers wurde mittelst zweier Thermometer geschätzt und in der ganzen Masse durch 2 zweckmässig angebrachte Röhren gleichförmig erhalten.

Nach dieser Beschreibung des wichtigsten Theiles des Apparates bleibt nur noch übrig, das Wenige anzuführen, was ich hinsichtlich der Art des Experimentirens aufzeichnen konnte.

Die Gasarten wurden aus einer Spitze verbrannt, deren Oeffnung im Durchmesser, je nach der grösseren oder geringeren Verbrennbarkeit des Gases, variirte. Die Verbrennung der Flüssigkeiten geschah mittelst einiger Baumwollenfäden, welche in eine an dem einen Ende verschlossene Röhre tauchten, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt; wir wissen nicht, wie diese verschiedenen Körper entzündet wurden; wir wissen selbst

nicht, ob diess vor oder nach der Einbringung in die verbrannte Atmosphäre geschah.

Was die festen Körper betrifft, so kenne ich die Details etwas näher. Die Metalle, mit Ausnahme des Eisens, welches in spiralförmigen Drähten angewendet wurde, befanden sich in pulverförmigem Zustande in einer rechteckigen Kapsel von Kupfer oder Platin. Befürchtete man ein Zusammenbacken durch die Hitze, so wurden sie mit einer indifferenten Substanz gemengt. Die Entzündung wurde durch ein Stückchen Zunder bewirkt. Bei der Kohle würde dieses Mittel vergebens angewendet.

Die in Spitzen ausgehenden Kohlencylinder wurden in Kohlenpulver in einem Platintiegel heftig geglüht und langsam erkalten gelassen. Die Spitze wurde in einer Alkoholflamme zum Glühen gebracht; diess genügte, um die Kohle, wenn sie schnell in Sauerstoffgas gebracht wurde, zu entflammen.

Um die bei der Verbrennung entwickelte Wärme zu messen, wandte Hr. D. das von Rumford angegebene Mittel an. Wie man weiss, besteht dieses darin, dass man den Versuch beginnt, wenn die Temperatur des Wassers einige Grade unter der der umgebenden Luft liegt, und ihn beendet, wenn sie eben so viele Grade darüber ist. Diese Berichtigung ist nur genau, wenn der erste Theil der Erhitzung in derselben Zeit geschieht, wie der zweite; eine Vorsicht, die Hrn. D. nicht entgangen ist: er hat so operirt, dass die Dauer seiner Versuche in 2 gleichen Erwärmungen entsprechende Hälften getheilt wurde.

Tafel der Resultate, ausgezogen aus den handschriftlichen Registern Dulong's.

Die Einheit, nach welcher alle folgenden Zahlen ausgedrückt sind, ist die Wärmemenge, die nöthig ist, um ein Grm. Wasser von gewöhnlicher Temperatur um 1° C. zu erwärmen.

Wasserstoff.

I. 1 Litr. Wasserstoff bei 0° und 0,76 M. giebt bei der Verbrennung	3120 Einheiten.
Daraus folgt, dass, wenn 1 Litr. Sauerstoff bei 0° C. und 0,76 M. sich mit dem Wasserstoff verbindet, sich entwickeln	6240

II.	1 Litr. Wasserstoff	3118 Einheiten.
	Also Sauerstoff	6236.
III	1 Litr. Wasserstoff	3108,6
	1 - Sauerstoff	6217,2.
IV.	1 Litr. Wasserstoff	3111,3
	1 - Sauerstoff	6222,6.
V.	1 Litr. Wasserstoff	3075,3
	1 - Sauerstoff	6150,6.

Sumpfgas.

I.	1 Litr. Gas, 0° C. 0,76 M.	9481,5
	1 - Sauerstoff	4740,7.
II.	1 Litr. Gas	9604,2
	1 - Sauerstoff	4802,1.
III.	1 Litr. Gas	9317,0
	1 - Sauerstoff	4658,5.
IV.	1 Litr. Gas	9948
	1 - Sauerstoff	4974.

Kohlenoxydgas.

Da dieses nicht allein brannte, wurde es mit der Hälfte seines Volumens an Wasserstoff gemengt.

I.	Wärme von 1 Litr. Kohlenoxydgas	3069.
II.	— — — —	3120.
III.	— — — —	3202.

Oelbildendes Gas.

I.	Wärme von 1 Litr. Gas	15264.
II.	— — —	15298.
III.	— — —	15576.
IV.	— — —	15051.
V.	— — —	15501.

Absoluter Alkohol.

I.	1 Litr. Dampf	14441.
II.	— —	14310.

Kohle.

I.	1 Litr. Kohlendampf	8009.
II.	— —	7540.
III.	— —	8040.
IV.	— —	7843.

Terpentinöl.

Wärme von 1 Litr. Dampf	70607
— — 1 Gr.	10836.

Olivenöl.

Wärme von 1 Gr. 9862 Einheiten.

Schwefeläther.

I.	1 Gr.	9257,2
	1 Litr. Dampf	32738.
II.	1 Gr.	9604,8
	1 Litr. Dampf	33968.

Cyan.

I.	1 Litr.	12602.
II.	—	12080.
III.	—	12129.

Es bildet sich dabei eine kleine Menge salpetriger Säure.

Wasserstoff und Stickstoffoxyd.

1 Litr. Wasserstoff 5220,7.

Kohlenoxyd und Stickstoffoxyd.

1 Litr. Kohlenoxyd 5549.

In diesen beiden Fällen bildet sich die salpetrige Säure in sehr bemerkbarer Menge. Die Kohle kann in dem Stickstoffoxydgase nicht bei demselben Hitzgrade entzündet werden als im Sauerstoffgase.

Schwefel in Sauerstoff.

I.	1 Gr.	Schwefel	2719,5 Einheiten.
II.	—	—	2452.
III.	—	—	2632.

Es bildet sich dabei wasserfreie Schwefelsäure.

Eisen.

I.	1 Litr.	Sauerstoff	6152.
II.	—	—	6281.

Zinn.

I.	1 Litr.	Sauerstoff	6411.
II.	—	—	6790.
III.	—	—	6325.

Zinnoxydul.

I.	1 Litr.	Sauerstoff	6343.
II.	—	—	6611.
III.	—	—	6262,9.

Hr. D. glaubt, dass sich in diesem zweiten Versuche eine Verbindung von Zinnoxydul mit Oxyd erzeugt habe.

Kupfer.

Wärme durch 1 Litr. Sauerstoff.

I.	Gewicht	3503 Einheiten.
	Volumen	4118.
II.	Gewicht	3742 (?)
	Volumen	3702.
III.	Gewicht	3549
	Volumen	3719.

Kupferoxydul.

Ein Versuch	3130.

Antimon.

I.	1 Litr.	Sauerstoff	5383,6 nach Gewicht.
	—	—	5259,8 nach Volumen.
II.	—	—	5348 nach Gew.
	—	—	5373 nach Vol.
III.	—	—	5707.
IV.	—	—	5875.
V.	—	—	5444,6.

Die absorbirte Sauerstoffmenge entspricht genau der antimonigen Säure.

Zink.

I.	1 Litr.	Sauerstoff	7599.
II.	—	—	7378.
III.	—	—	7753.

Kobalt.

Ein Versuch	5721.

Nickel.

Ein Versuch	5333.

Nach einigen Zeilen auf einem losen Blatte scheint Hr. Dulong vermuthet zu haben, dass zwischen der specifischen Wärme und den bei der Verbrennung durch gleiche Sauerstoffaufnahme erzeugten Wärmemengen ein einfaches Verhältniss bestehe. Die Zahlen, welche in vorstehender Tafel verzeichnet sind, scheinen dieser Idee günstig zu sein.

LXXXXIX.

Ueber die Einwirkung des Zinkchlorürs auf den Alkohol.

Von

MASSON.

(*Compt. rend. VII, p. 1100.* Bericht der HHrn. Robiquet, Pelouze, Dumas, Berichterstatter.)

Seit einigen Jahren haben die Chemiker mit so viel Sorgfalt und von so verschiedenen Gesichtspuncten aus die Frage über die Aetherbildung studirt, dass man glauben sollte, es würde schwer sein, eine neue Thatsache aufzufinden bei der Untersuchung einer so einfachen Reaction wie die ist, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht. Indessen war nichts unerwarteter als die Resultate, welche Hr. Masson erhalten hatte und die hier mitgetheilt werden sollen.

Der Verfasser löst Zinkchlorür in Alkohol und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation, mit der Sorge, die Producte in gebrochenen Mengen aufzufangen und genau ihre Natur zu prüfen. Er fand nun, dass nach Maassgabe des Kochens die Flüssigkeit Alkohol verliert; dass sie aber, so wie ihr Kochpunct, der immer mehr und mehr steigt, bis auf 130° oder besser 140° gekommen ist, Schwefeläther liefert. So wirkt das Zinkchlorür ganz wie die concentrirte Schwefelsäure auf den Alkohol, und höchst merkwürdiger Weise ist die Temperatur, bei welcher beide Körper die Aethererzeugung bewirken, genau dieselbe. Treibt man den Versuch weiter, so sieht man ein Oel erscheinen, welches durch seine Eigenschaften vollkommen an das sogenannte *süsse Weinöl* erinnert. Es bildet sich bei 160°, d. h. fast unter denselben Umständen, welche es bei Anwendung von Alkohol und Schwefelsäure erzeugen.

Man bemerkt ferner, dass der Aether, welcher sich entwickelt, von einer bestimmten Quantität Wasser begleitet ist; es destillirt auch das Oel mit einer beträchtlichen Menge Wasser über. Diese Erscheinungen zeigen sich auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol. Hr. Masson hat sich überzeugt, dass sich dabei, wie man kaum hätte glauben sollen, kein Chlorwasserstoffäther bildet.

Hr. Masson hat also bewiesen, dass das Zinkchlorür sich genau so verhält wie die Schwefelsäure selbst. Es bleibt in-

dessen noch übrig, eine gewisse Anzahl von Erscheinungen zu untersuchen, welche der Verfasser bisher glaubte übersehen zu dürfen und welche eine grosse Rolle bei der gegenseitigen Einwirkung des Alkohols und der Schwefelsäure spielen. In der That ist die Analogie zwischen dem Zinkchlorür und der Schwefelsäure so vollständig, dass man kaum glauben kann, jenes liefere nicht Verbindungen, welche der Aetherschwefelsäure entsprächen. Bis jetzt hat Hr. Masson sich damit noch nicht beschäftigt, jedoch empfehlen wir diesen Umstand seiner Aufmerksamkeit.

Bisher haben wir angenommen, der Verf. habe ein Oel erhalten, welches in jeder Beziehung dem gleiche, welches man sich durch Einwirkung der Schwefelsäure verschafft. Hr. Masson beschränkte sich nicht darauf, diese Identität nachzuweisen; er hat das Oel, das er erhielt, genau untersucht und durch sorgfältige Destillation gefunden, dass es zwei sehr verschiedene Stoffe enthält.

Der eine von denselben, der flüchtigste, ist ein Kohlenwasserstoff und zwar die an Wasserstoff reichste Flüssigkeit, die wir kennen; sie besteht aus:

$$
\begin{array}{lll}
C_4H_9 = C_4 & = & 84{,}48 \\
 H_9 & = & 15{,}52 \\
\hline
 & & 100{,}00,
\end{array}
$$

enthält also mehr Wasserstoff als das ölbildende Gas; sie kocht bei 30°—40° C.

Der zweite, weniger flüchtige, enthält im Gegentheil weniger Wasserstoff als das ölbildende Gas, er kocht erst bei 300° C. und besteht aus:

$$
\begin{array}{lll}
C_4H_7 = C_4 & = & 87{,}49 \\
 H_7 & = & 12{,}51 \\
\hline
 & & 100{,}00.
\end{array}
$$

Vergleicht man diese Resultate mit denen, durch welche Hr. Regnault eine Sauerstoffabsorption durch das leichte Weinöl nachgewiesen hat, so sieht man, dass sie vollkommen erklären, weshalb einige Chemiker bei ihren Analysen mehr Kohlenstoff erhielten, als das ölbildende Gas enthält, und weshalb andere wiederum zu der Zusammensetzung des ölbildenden Gases kamen.

Diese Thatsachen, welche uns sehr wohl festgestellt zu sein scheinen, würden uns veranlassen, anzunehmen, die Arbeit

des Hrn. Masson beschliesse die Discussion über die Natur des süssen Weinöls; indessen hat Hr. Marchand, welcher sich viel mit den ätherschwefelsauren Salzen beschäftigt hat, vor einiger Zeit einige Analysen des schweren Weinöls, des leichten Weinöls und der Krystalle, welche dasselbe liefert, bekannt gemacht. Seine Resultate stimmen genau mit denen von Sérullas überein, weichen also von denen des Hrn. Masson, die unter den Augen und im Laboratorium des Berichterstatters erhalten wurden, ab.

Wenn man bedenkt, dass unter den Chemikern, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, die einen das Oel untersuchten, welches man durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol erhält, die anderen das aus ätherschwefelsauren Salzen gewonnene, und dass Hr. Masson das seinige durch Einwirkung des Zinkchlorürs auf Alkohol erhielt; so werden einige Chemiker vielleicht glauben, dass diese verschiedenen Oele unter einander verschieden seien. Um so mehr dürfte diess der Fall sein, da es Hrn. Masson niemals gelang, aus seinem Oele die Krystalle auszuscheiden, welche Hennell, Sérullas und Marchand erhalten hatten, er vielmehr im Gegentheil ein sehr flüchtiges Product daraus erhielt, das seinen Vorgängern nicht bekannt war.

Die Versuche des Hrn. Marchand scheinen indessen diese letztere Differenz verschwinden zu lassen; er giebt nämlich unter den Destillationsproducten der ätherschwefelsauren Salze einen sehr flüchtigen Stoff an, welchen er nicht analysirt hat, welcher aber mit dem, den Hr. Masson schon seit längerer Zeit entdeckt hat, in einer innigen Beziehung zu stehen scheint *).

Es bleibt daher klar, dass die Geschichte des süssen Weinöls noch nicht beendet ist; Hr. Masson hat einen grossen Schritt dazu gethan, indem er den Kohlenwasserstoff C_4H_8 daraus abschied.

C.

Literarische Nachweisungen.

Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften. Von Baumgartner u. v. Holger. 1837. 9. Heft.

Ueber die Mondmilch. Von Dr. Ritter v. Holger. (Die Zusam-

*) Der von mir mit dem Namen *Aetheron* bezeichnete Stoff. (R. F. Md.)

mensetzung ist verschieden. Der Name kann nur eine bestimmte Art des Vorkommens der Fossilien bezeichnen.)

Notiz über die Entwickelung der Hydrothionsäure bei der Gährung des Traubenmostes. Von H. Kalbrunner. (Reiner Traubenmost entwickelt bei der Gährung etwas Schwefelwasserstoffgas.)

Archiv der Pharmacie. Von Brandes u. Wackenroder. Januar 1839.

Ueber den eigenthümlichen Bestandtheil der Rhabarber. Von Dulk. (Rheïn oder Rhabarbersäure.)

Ueber die Zusammensetzung der Rhabarbersäure. Von Brandes u. C. Leber. (Annähernd: $C_{35}H_{38}O_{19}$.)

Ueber das Ligustrin, eine eigenthümliche Substanz der Rainweide. Von Polex.

Cinnamyläther oder Zimmtäther. Von C. Herzog. ($C_{22}H_{24}O_4$ = 1 At. Cinnamylsäure + 1 At. Aether.)

Chem. Untersuchung des Moldauwassers. Von Pleischl.

Ueber die Heilerde oder den Badeschlamm von Marienbad. Von Heidler und R. Brandes.

Dingler's polytechn. Journ. 1839. 1. Januarheft.

Ueber die sogenannten galvanisirten Metalle. Von einem der Ausschüsse der Academie de l'industrie. (Uebersetzung.)

Verfahren, um den Jodgehalt der Varecsode mit Genauigkeit bestimmen zu können. Von Lassaigne. (Uebersetzung.) (Fällung des Jods durch Palladiumlösung.)

Untersuchung einer sogenannten Mineralseife oder künstlichen Walkerde. Von Lassaigne. (Uebersetzung.)

Dasselbe. 2. Januarheft.

Einiges über die Analyse der Runkelrüben. (Uebersetzung.)

Literatur.

Chemie der organischen Verbindungen. Von Carl Löwig, Dr., Prof. der Chemie an der Universität zu Zürich. 1. Bandes 2. Liefr. Organ. Säuren. (Schluss des 1. Bandes.) Zürich, bei Schulthess. 1839. 8.

Populäre Chemie und ihre Anwendung auf Gewerbe etc. Von L. Bürkner, Dr. d. Med. etc. 5. u. 6. Heft. 7. u. 8. Heft. 9. u. 10. Heft. Brieg 1838, bei E. Wollmann.

Grundriss der Mineralogie für Vorträge in höheren Lehranstalten. Von Fr. Köhler, Dr., ordentl. Lehrer der Chemie und Mineralogie a. d. städt. Gewerbschule zu Berlin. 2. gänzl. umgearb. Ausg. Cassel 1839. J. C. Krieger's Verlagshandl. 16½ Bog. 1 Thlr.

CI.

Chemisch-hüttenmännische Bearbeitung verschiedener Zinnhüttenproducte,

von

W. A. LAMPADIUS,

nebst

der Untersuchung einiger dieser Producte durch das Löthrohr,

von

PLATTNER, Gewerkenprobirer.

Vorwort.

Die Veranlassung zu der nachstehenden Untersuchung verschiedener Sorten von berg- und hüttenmännisch aufbereiteten sächsischen Zinnsteinen, Zinnschlacken und Zinnsorten gab der Vorgang, dass in dem Jahre 1836 in der Schmelzhütte bei Joh. Georgenstadt Zinnsteine, welche in den Jahren 1835 und 1836 zur Hütte geliefert und verschmolzen wurden, einen schlechteren Schmelzgang zeigten als die früher in den Jahren 1833 und 1834 von denselben Zechen angelieferten Erze. Das Zinnausbringen war geringer und die Schlacken fielen steifer und mit mehr Zinnkörnern als gewöhnlich gemengt. Man hatte sich, aber ohne günstigen Erfolg, bemüht, den Schmelzgang durch Kalkzuschlag zu verbessern; auch hatte man einige Posten dieser Zinnsteine vermöge eines von mir gegebenen Vorschlages, um diesen Erzen in Schlichgestalt die Verblasbarkeit zu entnehmen, mit Steinkohlentheer eingesümpft, aber auch bei der Verschmelzung dieser Posten eine steife Schlacke erhalten.

Es wurde mir daher durch das hiesige königliche Oberbergamt der Auftrag zu Theil, eine Untersuchung der verschiedenen Erze und Producte zu unternehmen und sodann ein Gutachten über die mögliche Verbesserung des Schmelzganges für die Folge abzugeben.

Dieser hohen Verordnung zufolge unterzog ich mich nun der Untersuchung, vorzüglich der 4 Sorten Zinnsteine, und ersuchte Hrn. G. P. Plattner gleichzeitig, einige Löthrohrproben, ebenfalls vorzüglich über das Verhalten der Zinnsteine, zu unternehmen und die Resultate seiner Prüfungen bei mir einzureichen. Da nun diese Resultate —

ohne dass wir bei den Untersuchungen mit einander communicirten — sehr gut mit meinen Prüfungen übereinstimmten, so gab der Ausfall beider Prüfungsarten um so mehr Sicherheit, und es geht auch auf's Neue aus Hrn. Plattner's Versuchen hervor, wie zuverlässig dessen Resultate der Löthrohrproben sind, wie denn z. B. die durch uns Beide erhaltenen Proben auf den Zinngehalt der Erze nur höchst unbedeutend differiren.

Wenn ich nun diese Untersuchungen und ihre Resultate im Folgenden den Chemikern und Hüttenleuten mittheile, so wird hoffentlich diese Mittheilung als ein Beitrag zur näheren Kenntniss der bis jetzt noch wenig untersuchten Zinnhüttenproducte (zu welchen auch auf den Zinnhütten weiter aufbereitete Erze [Zinnsteine] gehören) und als Beispiel, wie man dergleichen Untersuchungen anstellt und Gutachten auf sie gründet, willkommen sein.

Schliesslich sei hier noch bemerkt, dass ich zwar die Prüfung der Erze und der Zinnsorten so wie die äussere Beurtheilung der Schlacken bereits im Jahre 1837 unternahm, dass mir aber zu der Analyse einer der mir übergebenen Schlackensorten wegen Kränklichkeit und anderer Geschäfte zuerst vor Kurzem die nöthige Zeit zu Theil und daher die Einsendung der gesammten Arbeiten für dieses Journal etwas verspätet wurde. L.

I. Chemisch-hüttenmännische Untersuchung der in den Jahren 1833, 34, 35 und 36 zum Verschmelzen angelieferten Zinnsteine von Grosszeche sammt Eibenstöcker Communstolln in Johanngeorgenstädter Revier, so wie diverser Schlackenarten und zweier Zinnsorten.

A. Prüfung der Zinnerze.

Da sich der Angabe des königl. Bergamtes zu Johanngeorgenstadt zufolge die Zinnerze von 1836 und 1835 schwerer haben verschmelzen lassen als jene von 1834 und 1833, so kam es bei der zu bewerkstelligenden Untersuchung besonders auf vergleichende Bearbeitungen dieser Erzsorten, weniger auf die Prüfung der Schlacken, an. Im Falle es gelingen würde, die Bestandtheile aufzufinden, welche den strengeren Schmelzgang der in den letzten beiden Jahren verarbeiteten Erze veran-

lassten, konnte dann als Zugabe noch die Untersuchung einiger der mit eingesendeten Schlackensorten nachfolgen.

1. Physikalische Untersuchung der Zinnerze.

(Sie waren bezeichnet: No. 1 vom Jahre 1836.
— 2 — — 1835.
— 3 — — 1834.
— 4 — — 1833,

und sollen bei vorliegender Untersuchung unter dieser Bezeichnung ferner aufgeführt werden).

a) Durch das unbewaffnete Auge konnte kein verschiedenes äusseres Ansehen der Zinnschliche wahrgenommen werden; durch das Mikroskop hingegen sah man ausser glasglänzenden Stückchen der Erze mehr erdig ockerfarbene Pünctchen in den Erzen No. 1 und 2 als in No. 3 und 4.

b) Vermittelst eines gläsernen Cubikmaasses, welches genau 1000 Gran destillirtes Wasser fasste, wurden die 4 Zinnschliche gemessen und verwogen und folgende Resultate bei dreimaliger Vermessung im Durchschnitt erhalten:

1 Maas Zinnstein No. 1 wog 5762 Gran,
— — — — 2 — 5677 —
— — — — 3 — 6105 —
— — — — 4 — 6171 —

Vorstehende Prüfungen a und b deuten auf einen etwas grösseren Gehalt irgend eines leichteren erdigen Körpers oder eines leichteren Metalloxydes in den Zinnerzen No. 1 und 2 hin. War dieses nun irgend ein erdiges Fossil oder Zink- oder Eisenoxyd? Auf die Beantwortung dieser Fragen musste vorzüglich die folgende chemische Prüfung sich mit erstrecken.

c) Durch Hülfe eines Magnetes konnte aus keinem der Erze etwas ausgezogen werden. Wurden die Erze hingegen im Kohlentiegel, mit Oel übergossen, eine Stunde lang in der Rothglühhitze erhalten, so folgten sie, und wie es schien alle gleich stark, dem Magnet.

Der Eisengehalt dieser Zinnschliche befand sich mithin im Zustande des Oxydes, welches erst durch den Kohlenwasserstoff des Oeles in Metall umgeändert wurde.

NB. Bei diesem Durchglühen unter der Muffel war ein *schwach* arsenikalischer und schwefelsaurer Geruch wahrnehmbar.

2. Probirung der Zinnerze.

Alle 4 Zinnerzsorten wurden in der Quantität von einem hundertpfündigen Probircentner auf Röstscherben unter der Muffel eine Stunde lang im Glühen erhalten. Bei diesem Durchglühen waren weder Dämpfe noch irgend ein Geruch wahrzunehmen. Auch war der Gewichtsverlust unbedeutend, nämlich er betrug:

von	No.	1	0,35	Pfd.
—	—	2	0,47	—
—	—	3	0,40	—
—	—	4	0,46	—

Ich rieb nun die Erze mit 15 p.C. Graphit (welchen ich zu solchen Proben vor dem Gebrauche mit Salzsalpetersäure so wie mit Aetzlauge auskoche und ihn dadurch von allen erdigen Bestandtheilen so wie vom Eisenoxyd befreie) auf und unterwarf die Gemenge von Neuem der Röstung. Hierbei entwickelte sich aus allen 4 Sorten Erz ohne wahrnehmbaren Unterschied ein *sehr schwacher*, anfänglich schwefligsaurer, sodann arsenikalischer Geruch ohne wahrnehmbaren Rauch.

Bei dieser zweiten desoxydirenden Röstung betrug der neue Gewichtsverlust:

Bei	No.	1	—	0,20	Pfd.
—	—	2	—	0,19	—
—	—	3	—	0,21	—
—	—	4	—	0,22	—

In Summa hatten mithin die Zinnerze durch zweifaches Rösten verloren:

No.	1	—	0,55	Pfd.
—	2	—	0,66	—
—	3	—	0,61	—
—	4	—	0,68	—

Der erste Röstverlust entstand durch adhärirendes Wasser und der zweite durch die Desoxydation geringer Mengen von Schwefel- und Arseniksäure, und zwar so unbedeutend abweichend, dass in diesem chemischen Verhalten der Zinnerze kein Unterschied in ihrer Mischung wahrzunehmen war.

Die abgerösteten Zinnerze wurden nun in mit Kohle ausgefütterten Thontiegeln mit 75 Pfd. eines aus Kiesel-, Thon-, Kalkerde und Borax zusammengeschmolzenen Glases gemengt, mit Oel übergossen und mit Kohlenstaub bedeckt, dem zwei-

ständigen Feuer des grossen Windofens übergeben *). Nach der Abkühlung der Tiegel und nach ihrer Eröffnung erhielt ich sehr schöne blanke Zinnkönige in einem Stück und schwärz liche völlig verglaste Schlacken.

Die Zinnkönige wogen:

Von No. 1 — 60,75 Pfd.
— — 2 — 59,90 —
— — 3 — 59,10 —
— — 4 — 59,22 —

Also auch der Gehalt dieser Zinnerze an durch das Schmelzen ausbringbarem Zinne war nicht bedeutend verschieden, und es schienen sogar die in den Jahren 1835 und 36 angelieferten etwas reicher zu sein.

3. *Schmelzbetriebsproben.*

Es waren zugleich mit vorhergehenden 4 Zinnproben 300 Gran von jeder Sorte Zinnerze für sich in Thontiegeln dem grossen Windofenfeuer übergeben worden. Sämmtliche Zinnerze erschienen durch diese Behandlung nur stark gesintert in das Schmelzen zu einer matten kaum glänzenden Schlacke übergegangen. Jedoch waren No. 3 und 4 auf jeden Fall ein Merkliches besser verglaset als No. 1 und 2, woraus allerdings *eine grössere Strengflüssigkeit* der in den *Jahren 1835 und 1836* angelieferten Erze sich ergab. Noch deutlicher zeigte sich diese Verschiedenheit, als die 4 Zinnerze in obengenannter Menge für sich in Kohlentiegeln dem Windofenfeuer 2 Stunden lang übergeben wurden.

Es fanden sich:

No. 1, stark gesintert und mit einer Menge kleiner Zinnkörner gemengt,

No. 2, eben so,

No. 3, ziemlich geflossen mit einem 30 Pfd. schweren König, aber auch mit kleineren Zinnkörnern gemengt,

No. 4, ganz gleich wie No. 3. Der Zinnkönig wog 33 Pfd.

4. *Qualitativ-analytische Untersuchungen.*

a) *Auf Zinkoxyd.* Da einige Erscheinungen bei der Verschmelzung der Erze No. 1 und 2, der weisse Beschlag

*) Bekanntlich unternehme ich das Probiren der Zinnerze ganz auf die Weise wie das der Eisensteine auf Roheisen, und man sehe deshalb d. J. erste Reihe, J. f. techn. u. ök. Chemie, Bd. 3, S. 233 nach.

einiger Schlacken und die milchähnliche Trübung des Wassers bei dem Sichern der Schlackenrückstände, welches man in der Zinnhütte unternommen hatte, auf einen Zinkoxydgehalt der Erze hindeuteten, so wurden sämmtliche 4 Erzsorten mit starker Salpetersalzsäure lange und stark digerirt; die Extraction mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit Aetzammoniak präcipitirt, übersättigt und filtrirt. Das Filtrat, welches hell von Farbe war und mithin kein Kupfer enthielt, liess nach der Filtration eine Spur von *Manganoxyd* fallen, gab aber nach nochmaliger Filtration und Eindampfung bis zur Trockne *keine Spur von Zinkoxyd.*

b) Bei der Gelegenheit sah man auch, dass die Farbe der filtrirten Solutionen bei allen 4 Zinnerzen gleichmässig durch Eisenoxyd goldgelb erschien. Wenn man daher vermuthet hätte, dass die grössere Strengflüssigkeit der Erze No 1 und 2 von einem grösseren Eisenoxydgehalte, welcher bei dem Schmelzen in den Zustand des halbreducirten Eisens übergegangen wäre und die Steifheit der Schlacke veranlasst hätte, herrühre, so erschien diese Vermuthung wegen des anscheinend gleichen *Eisengehaltes* der Zinnerze nicht zulässig.

c) Alle 4 Zinnerzsorten wurden mit Aetzkalilauge, die man über ihnen eindampfte und die eingedampfte Masse glühte, aufgeschlossen. Die geglühte Salzmasse hinterliess, nach ihrer Zersetzung durch Salzsäure etc., einen Rückstand an *Kieselerde,* welcher bei den Zinnerzen No. 3 und 4 *ein wenig grösser* als bei No. 1 und 2 zu sein schien.

d) Aus der von der Kieselerde abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch Schwefelhydrogengas das Zinn und Eisen niedergeschlagen und die überstehende Flüssigkeit wurde auf *Kalk-, Talk-* und *Thonerde* geprüft. Von ersterer fand sich nichts, von Talkerde eine geringe Spur, von Thonerde aber eine sehr merkliche, und zwar in der Auflösung von den Erzen No. 1 und 2 so viel, *dass man sie ungefähr gegen 5 p.C. schätzen konnte.*

Bei diesen Versuchen fand sich also *die erste Verschiedenheit der chemischen Constitution* der in Untersuchung stehenden Zinnerze, und zwar dadurch ein, dass die Erze No. 1 und 2 von 1835 und 1836 einen grösseren Thonerdegehalt als die Erze No. 3 und 4 zeigten.

f) Endlich wurden in allen 4 Zinnerzen geringe Mengen *Arseniksäure*, *Schwefelsäure* und *Wolframsäure*, die aber in Hinsicht auf die Quantität nicht abweichend erschienen, aufgefunden.

Es hatten nun alle die vorstehenden Untersuchungen als Bestandtheile der Zinnerze zu erkennen gegeben:

Zinnoxyd und *Eisenoxyd* als Hauptbestandtheile,

Thonerde, Kieselerde, Manganoxyd } als untergeordnete Bestandtheile, jedoch mehr Thonerde in No. 1 und 2 hervortretend.

Arseniksäure, Wolframsäure, Schwefelsäure, Talkerde } Spuren.

Nach diesen vorläufigen Untersuchungen ging ich nun zur quantitativen Analyse der 4 Zinnsorten über.

5. *Quantitativ-analytische Untersuchung.*

Diese mehrere Wochen lang durchgeführte umständliche Untersuchung dehnte ich nur auf die Gehalte der Erze an *Zinnoxyd*, *Eisenoxyd*, *Thonerde*, *Kieselerde* und *Manganoxyd* aus. Dabei konnten die Spuren von den anderen Nebenbestandtheilen ohne Nachtheil unberücksichtigt bleiben. Die fein zerriebenen Zinnerze wurden mit Aetzkali aufgeschlossen, und die aufgeschlossene Masse, in Salzsäure aufgelöst, eingedampft, aufgeweicht und filtrirt, hinterliess die Kieselerde. Zinn und Eisen wurden durch Schwefelhydrogen gefällt, das Präcipitat durchglüht und in Salzsäure, mit etwas Salpetersäure versetzt, aufgelöst. Aus dieser Auflösung wurde durch Zink das Zinn gefällt, gewogen und auf Oxyd berechnet. Aus der überstehenden abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Fällung und Uebersättigung das Eisenoxyd erhalten. Die vom Schwefelzinne und geschwefelten Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthielt die Thonerde und das Manganoxyd. Sie wurde mit reichlich überwiegender Menge von Aetzammoniak zersetzt und filtrirt. Die Thonerde blieb dabei auf dem Filter zurück und das Mangan ging im Ammoniak aufgelöst durch, fiel aber nach dem Stehen auf der Abdampfschale in einigen Tagen völlig als braunes Oxyd nieder. Alle Präcipitate wurden entwässert verwogen.

Ich erhielt als Bestandtheile in 100 Gewichtstheilen der untersuchten Erze:

No. 1,	Zinnoxyd	78,52	
	Eisenoxyd	12,13	
	Thonerde	5,02	
	Kieselerde	1,03	
	Manganoxyd	0,93	
		97,63	hierüber Spur von Wolfram-, Arsenik-, Schwefelsäure und Talkerde.
No. 2,	Zinnoxyd	77,60	
	Eisenoxyd	13,04	
	Thonerde	5,75	
	Kieselerde	1,05	
	Manganoxyd	0,89	
		98,33	hierüber wie oben.
No. 3,	Zinnoxyd	77,40	
	Eisenoxyd	15,20	
	Manganoxyd	2,04	
	Thonerde	1,20	
	Kieselerde	1,27	
		97,11	hierüber etc.
No. 4,	Zinnoxyd	77,43	
	Eisenoxyd	14,83	
	Manganoxyd	2,31	
	Thonerde	1,25	
	Kieselerde	1,35	
		97,17	hierüber etc.

So enthielten also die Zinnerze von 1835 — 1836 offenbar einen grösseren Thonerdegehalt und jene von 1833 — 1834 einen etwas grösseren Gehalt an Eisen- und Manganoxyd, nebst sehr wenig Thonerde. Da nun Eisen- und Manganoxyd mit einander in Verbindung gut schmelzen, so dürfte hieraus, so wie aus der nur in geringer Menge vorhandenen Thonerde das bessere Ausbringen der Jahre 1833 und 1834 sich ergeben.

6. Neue Betriebsproben, welche einem künftigen Zinnschmelzen im Grossen zum Anhalten dienen sollen.

Da nun der grössere Gehalt an Thonerde in den Zinnerzen 1 und 2 nur durch einen verhältnissmässigen Zuschlag von *Kalk* und *Kiesel* zu einem guten Schlackenflusse gebracht werden kann, so beschickte ich folgende Betriebsproben für den grossen Windofen.

A) *In feuerbeständigen Thontiegeln:*

a) Zinnerz No. 1 für sich.

b) Zinnerz No. 2 für sich.

c) Zinnerz No. 1 mit 5 p.C. Kalk und 5 p.C. Quarz,

d) Zinnerz No. 2 mit 5 p.C. Kalk und 5 p.C. Quarz,

e) Zinnerz No. 1 mit 10 p.C. Quarzmehl allein,

f) Zinnerz No. 2 desgl.

B) *Dieselben Proben im Kohlentiegel und mit Oel übergossen*, um neben der Schmelzung zu reduciren. Das angewendete Kalkmehl war Hydrat, mit 25 p. C. Wassergehalt; der Quarz war geglüht und zu Pulver zerrieben, und so giebt das Verhältniss ziemlich ein Bisilicat des Kalkes.

Diese durch zweistündiges Windofenfeuer verschmolzenen Beschickungen gaben folgende Resultate:

A) *In den Thontiegeln fanden sich:*

N. a) und b) nur stark gesintert, halb schlackenartig, grauschwarz von Farbe,

N. c) und d) viel besser verschlackt; schon in das Glasartige übergehend und nur noch ein wenig matt,

N. e) und f) noch besser verglast, schon an den Kanten durchsichtig, colophonbraun.

B) *In den Kohlentiegeln fanden sich:*

N. a) und b) stark gesintert, nur mit kleinen Zinnkörnern durchzogen.

N. c) und d) sehr gut verglaste Schlacke, mit einem Zinnkorne von 49 p.C., jedoch noch einige kleine Zinnkörner oben auf der Schlacke.

N. e) und f) völlig geschmolzene halbdurchsichtige colophonbraune Schlacke, mit einem einzigen blanken Zinnkönige, *aber nur von 37 p.C. Gewicht* im Durchschnitte.

Anmerk. Gern hätte ich noch einige Betriebsproben mit verschiedenen Verhältnissen von Manganoxyd eingesetzt; allein der Vorrath von Zinnerz No. 1 und 2 war völlig aufgegangen.

7. *Hauptresultate vorstehender sämmtlicher Prüfungen, nebst Vorschlag zur künftigen Verschmelzung ähnlicher Zinnerze.*

a) Die Zinnerze No. 1 und 2 verhalten sich wegen eines ziemlich starken Thongehaltes strengflüssig und geben bei dem reducirenden Schmelzen eine steife strenge Schlacke, mit viel Zinnkörnern gemengt.

b) Durch Bisilicat des Kalkes wird ein besserer Fluss

durch Auflösung des Thongehaltes und eine bessere Zinnmetallabsonderung bewirkt. Woher der grössere Thonerdegehalt dieser Zinnerze kommt? ist aus dem Ansehen und aus der Untersuchung schwer auszumitteln; ob irgend ein thoniges Fossil mit dem Zinnsteine einbricht, welches sich bei dem Durchglühen der Zwitter so fest brennt, dass es nicht völlig ausgewaschen werden kann, oder ob es eine an Thonerde reichere Varietät des Zinnsteines selbst giebt, dürfte durch bergmännische Localuntersuchungen näher zu bestimmen sein.

c) Ein Kieselzuschlag von 10 p.C. Quarz wirkt zwar bei der Verschmelzung der Zinnsteine No. 1 und 2 sehr gut verglasend, aber es löst sich zu viel Zinnoxyd, Zinnoxydsilicat bildend, in der Schlacke auf.

d) Die Zinnsteine No. 3 und 4 scheinen durch einen Gehalt von einigen Procenten Manganoxyd, so wie wegen eines geringeren Gehaltes an Thonerde, sich leichter verschmolzen zu haben.

Bei einem mit ähnlichen Zinnerzen wie No. 1 und 2 vorzunehmenden neuen Schmelzen kann ich daher nur rathen:

100 Pfd. dergleichen Zinnstein mit
5 – gutem Mehlkalk und mit
5 – Quarzmehl innig zu mengen

und dieses Gemenge wie gewöhnlich zu verschmelzen; ausserdem könnte man gelegentlich einen Versuch machen,

dem Zinnsteine bei seiner Verschmelzung überhaupt 2—3 p.C. gepulvertes Graubraunsteinerz zuzuschlagen.

8. Ueber die von Johanngeorgenstadt mit übersendeten Zinnschlacken.

Nachdem ich durch alle vorangegangenen Untersuchungen der Zinnerze zu einem genügenden Resultate gelangt war, so schien mir die chemische Analyse von 12 Schlackensorten ganz überflüssig, und ich prüfte daher nur die Schlacke No. 1 von dem auf gewöhnliche Weise verschmelzten Zinnsteine der Jahre 1835 und 1836 auf einen Gehalt von Thonerde, welcher sich auch in ziemlicher Menge darin fand. Hr. Gewerkenprobirer Plattner untersuchte (s. *Beilage*) den weissen Anflug, welcher sich auf der Schlacke vom Schlackenschmelzen angelegt hatte, und fand, dass derselbe weisses Zinnoxyd sei. Es

war dieses mithin aus Mangel an Fluss aus der Schlacke hervorgetreten, oder aus verbranntem Zinne daselbst abgelagert.

Die äussere Beurtheilung der Schlacken gab Folgendes zu erkennen:

No. 1, Schlacke von dem auf gewöhnliche Weise verschmelzten Zinnsteine. Der Fluss schien steif gewesen zu sein. Sie zeigte keine eigentliche Verglasung und enthielt viel Zinnkörner.

No. 2, dergleichen Schlacke verhielt sich wie No. 1 voll grosser und kleiner Zinnkörner.

No. 3, letzte Schlacke, vom Steinschmelzen auf gewöhnliche Weise erhalten, steifer Fluss, wenig glasig, etwas leichter als No. 2, mit wenig kleinen Zinnkörnern.

No. 4, Schlacke von der Schlacke des auf gewöhnliche Weise verschmelzten Zinnsteines; steif, erdig, ohne Glasfluss, mit wenig kleinen Zinnkörnern gemengt und mit einem weissen pulverigen Anfluge theilweise bedeckt.

No. 5, Schlacke von dem mit Kalkzuschlag verschmelzten Zinnsteine, etwas besser wie die vorigen, aber immer noch unvollkommen geschmolzen, erdig, schien viel Zinnoxyd, aber wenig Zinnkörner zu enthalten.

No. 6, desgl. vom Kalkzuschlag; wie die vorige, aber mit mehr metallischem Zinne.

No. 7, desgl. und Verhalten wie 6).

No. 8, zweite Schlacke von dem mit Kalkzuschlag verschmelzten Zinnsteine; zeigte sich ziemlich gut verglast, aber doch noch mit eingemengtem Zinne.

No. 9, desgleichen; wie die vorige.

N. 10, Schlacke von der Schlacke des mit Kalk verschmelzten Zinnsteines; Verhalten wie 9).

No. 11, Schlacke von der mit Steinkohlentheer vermengten Zinnsteinquantität.

Auch diese Schlacke zeigte einen gehabten steifen Fluss und enthielt viel ziemlich metallisches Eisen nebst Zinnmetall. Wahrscheinlich hatte das Steinkohlentheer eine so stark reducirende Wirkung auf das Zinn nicht allein, sondern auch auf das Eisenoxyd geäussert, dass dieses, grösstentheils reducirt, eine so steife Schlacke gegeben hatte. Man müsste eine solche

Schlacke wahrscheinlich vor einem Wiederverschmelzen durch starkes Rösten oxydiren.

No. 12, Schlacke vom Verschmelzen der vorigen. Sie zeigte von strengem Fluss, jedoch keine Zinnkörner mehr.

Die beiden Sorten von *Probezinn*, bei dem früheren und späteren Schmelzen gefallen, waren beide untadelhaft und enthielten ausser 0,19 Eisen keine fremden Nebenbestandtheile.

II. Untersuchung der Johanngeorgenstädter Zinnsteine von den Jahren 1833 bis 1836, so wie einer mit einem weissen Beschlage versehenen Zinnschlacke vom Schmelzen der beim Steinschmelzen im Jahre 1836 gefallenen Schlacken durch Hülfe des Löthrohrs, von **Plattner.**

Zu nachfolgenden Löthrohruntersuchungen wurden mir kleine Proben von den durch das königl. Bergamt zu Johanngeorgenstadt eingesandten aufbereiteten Zinnsteinen so wie von einer bei dem Schmelzen im Jahre 1836 gefallenen Schlacke übergeben. Diese Zinnsteine und die Schlacke waren mit folgenden Nummern bezeichnet:

No. 1 Zinnstein von Jahre 1836,
— 2 — — — 1835,
— 3 — — — 1834,
— 4 — — — 1833,
— 5 Schlacke von der Schlacke des auf gewöhnliche Weise verschmolzenen Zinnsteines *).

Die Prüfung dieser Substanzen vor dem Löthrohre geschah auf folgende Weise:

Zuerst wurden die Zinnsteine in kleinen Thonschälchen einer nach und nach verstärkten Rothglühhitze ausgesetzt. Dabei wurde beobachtet, ob flüchtige Bestandtheile entwichen, die sich durch den Geruch erkennen lassen, und ob und wie viel eine jede Post von 100 Milligrm. am Gewichte verlor. Bei allen 4 Zinnsteinen, welche bis zum starken Rothglühen in der Reductionsflamme erhitzt wurden, konnte nur ein höchst schwach arsenikalischer und schwefligsaurer Geruch wahrgenommen werden, und es zeigte sich eine geringe Gewichtsabnahme, nämlich bei:

*) Ich wählte diese Schlacke wegen des auf derselben angeflogenen *weissen Beschlages*, um letzteren näher kennen zu lernen, aus. L.

No. 1 = 0,3 Milligr.
— 2 = 0,5 —
— 3 = 0,4 —
— 4 = 0,5 —

Die so durchgeglühten Zinnsteine wurden (wie ich bei der quantitativen Zinnprobe vor dem Löthrohre verfahre, um das beigemengte Eisenoxyd abzuscheiden) mit Salzsäure digerirt; dabei verlor:

No. 1 = 5,8 Milligr.
— 2 = 5,6 —
— 3 = 5,8 —
— 4 = 6,1 —

Hierauf wurde jede dieser Proben mit einem Zuschlage von 100 Milligr. calcinirtem kohlensaurem Natron und 30 Milligr. gepulvertem Boraxglas in einem mit Kohle ausgefütterten Thontiegelchen der Reduction ausgesetzt. Dabei gab:

No. 1 = 60,1 Milligr.
— 2 = 58,8 —
— 3 = 59,7 —
— 4 = 59,6 —
} oder Pfd. nach dem 100pfünd. Centner, eisenfreies Zinn.

Die bei der Behandlung der geglühten Zinnsteine mit Salzsäure erhaltene saure Flüssigkeit gab mit Ammoniak im Ueberschusse einen Niederschlag von Eisenoxyd, der von allen 4 Proben von beinahe gleicher Quantität zu sein schien. Eine besondere Probe auf Mangan zeigte, dass alle 4 Zinnsteine auch eine geringe Menge davon enthielten; eben so konnten geringe Gehalte an Kieselerde, Thonerde, Wolframsäure und Spuren von Schwefel und Arsenik aufgefunden werden; Zink war hingegen nicht aufzufinden.

Was die Schlacke vom Schlackenschmelzen anlangt, welche mit sehr viel kleinen Zinnkörnern vermengt ist nnd auf ihrer Oberfläche einen weissen Beschlag zeigt, so wurde davon ein Theil qualitativ vor dem Löthrohre auf seine Bestandtheile untersucht und dabei gefunden:

1) dass der weisse Beschlag aus Zinnoxyd besteht und

2) dass die Schlacke selbst, nachdem sie durch Pulverisiren und Schlämmen mit Wasser von allen metallischen Zinntheilen befreiet ist, aus

Kieselerde,
Thonerde,
Eisenoxydul mit wenig Manganoxydul,

Zinnoxyd
sehr wenig Wolframsäure und Arseniksäure und einer unbedeutenden Menge Talkerde

in einem solchen Verhältnisse zusammengesetzt zu sein scheint, dass der Kieselsäuregehalt für die Basen zu gering und der Thonerde- und Zinnoxydgehalt, sobald beide nur als Basen betrachtet werden, viel zu hoch ist.

Es dürfte also hieraus hervorgehen, dass diese Schlacke bei einer Temperatur, wie sie im Zinnschmelzofen hervorgebracht wird, unmöglich in gehörigen Fluss hat kommen können, und dass dieselbe wegen des zu hohen Thonerdegehaltes eine zu grosse Menge Zinnoxyd zurückgehalten hat.

Es fragt sich nun, wie die Schlacken beschaffen gewesen sind, welche beim Verschmelzen der 1835 und 1836 angelieferten Zinnsteine zugeschlagen wurden, wo das Schmelzen ungünstig ausfiel und ungewöhnlich streng ging? — Waren diese Schlacken selbst nicht arm an Thonerdesilicat, so musste, da die aufbereiteten Zinnsteine ausser wenig Kieselerde auch Thonerde enthalten, die beim Steinschmelzen fallende Schlacke noch reicher an Thonerde werden.

Durch einen verhältnissmässigen Zuschlag von Quarz und Kalk, ausser den nöthigen Schlacken, würde vielleicht eine Schlacke gebildet worden sein, welche aus leichtflüssigeren Silicaten zusammengesetzt gewesen wäre, die dann auch nicht so viel Zinnoxyd aufgenommen haben würde.

III. Analyse der Schlacke No. 1, von Lampadius.

Da diese Schlacke bei dem ersten Verschmelzen der in den Jahren 1835 und 1836 angelieferten Zinnsteine gefallen war, so konnten ihre Mischungstheile den besten Aufschluss über den unvollkommenen Schmelzgang geben, und ich wählte dieselbe daher zur qualitativen Analyse aus. Bei dieser Analyse bestimmte ich indessen, nur dem Zwecke der Untersuchung genügend, die Hauptbestandtheile quantitativ und liess die gefundenen Spuren von Talkerde, Wolfram- und Arseniksäure in quantitativer Hinsicht unbeachtet. Der Gang der Schlackenanalyse war folgender:

a) Zuerst wurden die eingemengten Zinnkörner möglichst nach gröblicher Zerpochung der Schlacke im Stahlmörser ausgelesen.

b) Da mir mikroskopische Untersuchungen zeigten, dass in den ausgelesenen Schlackentheilchen noch höchst feine Zinnkörnchen eingemengt waren, so zog ich diese durch eine 50fache Menge der angewandten Schlacke mittelst Quecksilber durch warme Amalgamation aus.

c) Die eigentliche Schlackenmasse wurde durch Glühen mit Aetzkali aufgeschlossen.

d) Die geschmolzene Salzmasse wurde aufgeweicht und mit Salzsäure, welcher zur Oxydation des Eisenoxyduls in der Schlacke $\frac{1}{4}$ Salpetersäure zugesetzt wurde, gehörig zersetzt, wonach die Kieselerde zurückblieb.

e) Das von d) erhaltene Filtrat wurde zur Absonderung des *Zinngehaltes* durch Zinkmetall präcipitirt und das erhaltene Zinn auf Zinnoxyd, als in welchem Zustande es in der Schlacke enthalten war, berechnet.

f) Das Filtrat von e) sättigte und übersättigte ich, zur Entfernung des Zinkoxyds, mit liquidem Aetzammoniak. Nach dem Filtriren fiel nach zweitägigem Stehen *Manganoxyd* aus der Ammoniaklösung nieder.

g) Der abfiltrirte Rückstand von f) wurde durch Digestion mit Aetzkalilauge zerlegt und filtrirt. Das auf dem Filter verbliebene Eisenoxyd wurde nach dem Trocknen und Ausglühen gewogen und auf *Eisenoxydul* berechnet.

h) Aus dem Filtrate von g) schlug ich die *Thonerde* durch Salmiaklösung nieder.

Auf diesem Wege fanden sich in 100 Theilen zergliederter Schlacke:

Eingemengtes	Zinnmetall	21,20
Schlackenbestandtheile	Zinnoxyd	12,13
	Eisenoxydul	39,51
	Thonerde	18,14
	Kieselerde	5,81
	Manganoxyd	1,34
		98,13
	Verlust	1,87,

zum Theil der gefundenen Spur von Talkerde, Wolfram- und Arseniksäure zuzuschreiben.

Resultat der Schlackenanalyse.

Mit den Untersuchungen der Erze übereinstimmend, fand es sich bestätigt, dass ein Uebermaass von Thonerde die Haupt-

veranlassung zu dem schlechten Schmelzgange und zur Erzeugung der schlecht geflossenen Schlacke gegeben haben musste.

CII.

Löthrohrversuche.

Von

C. F. PLATTNER.

(Briefliche Mittheilung des Verfassers an Erdmann.)

Da Sie sich bei qualitativen chemischen Untersuchungen unorganischer Substanzen öfters auch des Löthrohres bedienen, so erlaube ich mir, Ihnen einige Erfahrungen, welche ich in neuerer Zeit mit Hülfe des Löthrohres gemacht habe, in Nachstehendem mitzutheilen.

1. *Ueber das Verhalten des Molybdäns, der Molybdänsäure und des Schwefelmolybdäns für sich im Löthrohrfeuer.*

Metallisches Molybdän, wie man es durch Reduction seiner Oxyde im Kohlentiegel bekommt, kann bekanntlich vor dem Löthrohre nicht geschmolzen werden; wird es aber auf Kohle mit der Oxydationsflamme erhitzt, so oxydirt es sich nach und nach und beschlägt die Kohle in nicht zu grosser Entfernung von der Probe mit Molybdänsäure, die an manchen Stellen, und vorzüglich zunächst der Probe, sich als durchsichtige seidenglänzende Krystallschuppen, ausserdem aber pulverförmig absetzt. Der Beschlag ist in der Wärme von gelblicher Farbe und nach der Abkühlung weiss. (Die Krystallschuppen bilden sich am schönsten, je weiter man die Probe von der Löthrohrflamme entfernt heiss genug erhalten kann.) Der Beschlag von Molybdänsäure kann zwar mit der Oxydationsflamme weiter getrieben werden, aber die Stelle, welche er verlässt, erscheint nach völligem Erkalten dunkel kupferroth und metallisch glänzend von zurückgebliebenem Molybdänoxyd, welches durch Reduction der mit der glühenden Kohle in Berührung gekommenen Molybdänsäure gebildet worden ist. Im Reductionsfeuer ist das Molybdän unveränderlich.

Schwefelmolybdän (Molybdänglanz), welches ebenfalls nicht geschmolzen werden kann, giebt in einem anhaltend guten Oxydationsfeuer auf Kohle dieselben Beschläge wie reines Molybdän, während Schwefel als schweflige Säure entweicht.

Molybdänsäure schmilzt sehr leicht, verflüchtigt sich aber im Oxydationsfeuer und beschlägt die Kohle mit krystallinischer Säure und kupferrothem metallisch glänzendem Oxyd.

Das Molybdän hat im oxydirten Zustande auch die Eigenschaft, die äussere Löthrohrflamme zu färben. Wird Molybdänsäure an das befeuchtete Oehr eines Platindrahtes gehängt und mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt, so verflüchtigt sie sich und färbt die äussere Flamme gelblich-grün, ganz ähnlich wie Baryt. Dieselbe Färbung bringt auch Molybdänglanz hervor. Erhitzt man nämlich von einem dünnen Blättchen dieses Minerals, welches man mit der Pincette festhält, die eine scharfe Kante mit der Spitze der blauen Flamme, so wird, ohne dass eine Schmelzung erfolgt, die äussere Flamme gelblich-grün gefärbt.

2. *Ueber das Verhalten des reinen und antimonhaltigen Schwefelbleies auf Kohle im Löthrohrfeuer.*

Wird natürliches oder künstliches Schwefelblei auf Kohle geschmolzen, so bilden sich sowohl bei Anwendung der Oxydationsflamme als der Reductionsflamme zwei verschiedene Beschläge. Der flüchtigste davon hat eine weisse Farbe und sehr viel Aehnlichkeit mit einem Antimonoxydbeschlag; er besteht aber aus schwefelsaurem Bleioxyd. Der weniger flüchtige erscheint, so lange er heiss ist, citrongelb und nach dem Erkalten schwefelgelb; er besteht demnach aus Bleioxyd. Wird ein solcher Beschlag mit der Reductionsflamme angeblasen, so verschwindet er mit einem azurblauen Scheine.

Da man nun einen antimonhaltigen Bleiglanz, sobald er nur wenig Antimon enthält, durch dieses Verhalten nicht von einem reinen Bleiglanz unterscheiden kann, indem sich das bei der Verflüchtigung des Antimons sich auf die Kohle absetzende Oxyd mit schwefelsaurem Bleioxyd vermengt, so ist man genöthigt, besondere Hülfsmittel anzuwenden. Das einfachste Mittel ist die Soda, mit welcher man in solchen Fällen ausreicht, wenn der Antimongehalt nicht sehr gering ist. Man mengt den ganz fein gepulverten Bleiglanz mit einer hinreichenden Menge von Soda und behandelt dieses Gemenge auf Kohle eine kurze Zeit im Reductionsfeuer. Ist der Bleiglanz frei von Antimon, so bekommt man, während der Schwefel durch das Radical der

Soda zurückgehalten wird, nur einen gelben Beschlag von Bleioxyd, der eine bläulich-weisse Kante hat; ist aber Antimon vorhanden, so bildet sich ausserhalb des gelben Beschlages von Bleioxyd auch ein weisser Beschlag, welcher aus Antimonoxyd besteht. Ist der Antimongehalt sehr gering, so bekommt man auf diese Weise kein zuverlässiges Resultat. Man überzeugt sich aber von einem geringen Antimongehalte sehr leicht, wenn man folgendes Verfahren anwendet. Man bringt eine kleine Menge des gepulverten Bleiglanzes (ungefähr 50 Milligr.) mit einem Stückchen Eisendraht, von der Stärke einer mittleren Stricknadel, zusammen auf Kohle, überdeckt beide Substanzen mit einem Gemenge von Soda und Borax in einem solchen Verhältnisse, dass die Soda das doppelte und der Borax das einfache Volumen ausmacht, und behandelt das Ganze im Reductionsfeuer so lange, bis aller Schwefel von dem Bleie abgeschieden und theils an das Eisen, theils an das Radical der Soda übergegangen ist. Das Blei, das dabei ausgeschieden wird, vereinigt sich mit dem ebenfalls ausgeschiedenen Antimon zu einer Kugel, während nur ein sehr geringer Theil dieser Metalle verflüchtigt wird. Trennt man nach dem Erkalten das Bleikorn von der Schlacke und dem mit Schwefeleisen umgebenen übrig gebliebenen Eisen und behandelt es auf einer anderen Kohle mit ein wenig Soda im Oxydationsfeuer, so verflüchtigt sich zuerst das Antimon und beschlägt die Kohle mit Antimonoxyd, und später verflüchtigt sich auch ein Theil des Bleies und giebt einen Beschlag von Bleioxyd. Berührt man den weissen Beschlag des Antimonoxydes, noch ehe sich ein deutlicher Beschlag von Bleioxyd gebildet hat, mit der Reductionsflamme, so verschwindet er mit einem grünlich-blauen Scheine.

Bei dieser Probe, welche zwar sehr leicht anzustellen ist, hat man indessen Folgendes zu beobachten:

1) muss man die Abscheidung des Schwefels von dem Bleie und Antimon in einer in die Kohle ziemlich tief gemachten Grube vornehmen, damit das sich ausscheidende antimonhaltige Blei vor dem Zutritte der atmosphärischen Luft geschützt ist und sich so wenig als möglich von dem Antimon verflüchtigen kann;

2) darf man die Löthrohrflamme nicht auf das ausgeschie-

dene Metallkorn unmittelbar wirken lassen, weil es in diesem Falle zu stark erhitzt werden würde und einen Theil seines Antimongehaltes durch Verflüchtigung verlieren könnte; sondern man muss sie nur auf die Schlacke richten, welche aus der angewandten Soda und dem Borax gebildet wird, man muss daher suchen, das Metallkorn mit der Schlacke bedeckt zu erhalten;

3) hat man nöthig, das ausgeschiedene Metallkorn bei der Prüfung auf Kohle auf einen Antimongehalt zuerst mit ein wenig Soda zu bedecken, damit ein vielleicht noch beigemengter Theil Schwefelblei sogleich bei Einwirkung der ersten Hitze zersetzt werde.

Verfährt man bei einer solchen Probe vorsichtig, so kann man noch einen ziemlich geringen Gehalt an Antimon durch den Beschlag auf Kohle auffinden. Ist der Antimongehalt im Schwefelbleie sehr gross, so bekommt man bei der Behandlung einer solchen Substanz für sich auf Kohle im Oxydationsfeuer nicht nur einen unverkennbaren Antimonoxydbeschlag, sondern man bemerkt auch öfters, dass der gelbe Beschlag von Bleioxyd eine dunklere Farbe besitzt als gewöhnlich; er sieht dann, so lange er warm ist, orangegelb und nach der Abkühlung beinahe citrongelb aus, ganz ähnlich wie ein Wismuthoxydbeschlag. Es scheint sich in diesem Falle antimonsaures Bleioxyd zu bilden; denn wird ein solcher Beschlag gesammelt und in Phosphorsalz aufgelöst, so bekommt die Glasperle nach der Behandlung auf Kohle mit Zinn im Reductionsfeuer unter der Abkühlung eine schwarze Farbe, wodurch die Gegenwart des Antimons, sobald nicht Wismuthoxyd vorhanden ist, bestätigt wird.

3. *Ueber das Verhalten der Baryt- und Strontianerdesalze zu Soda, sowohl auf Platinblech als auch auf Kohle.*

Die Salze der Baryt- und Strontianerde zeigen vor dem Löthrohre, wenn sie auf Platinblech mit Soda im Oxydationsfeuer geschmolzen werden, dieselben Eigenschaften wie die Salze der feuerbeständigen Alkalien; sie schmelzen, sobald die Säure keine Metallsäure ist, die zu einem feuerbeständigen Oxyde reducirt wird, ebenfalls zu einer klaren durchsichtigen Masse, welche unter der Abkühlung unklar wird. In Folge dieser Eigenschaft lassen sie sich sehr leicht von anderen Erdsalzen un-

terscheiden und können in den meisten Fällen durch ihre bekannte Eigenschaft, die äussere Löthrohrflamme zu färben, leicht erkannt werden. Auch unterscheiden sich die Salze der Baryt- und Strontianerde von den Salzen der anderen Erden dadurch, dass sie mit Soda auf Kohle eine flüssige Masse bilden, die, sobald die Säure, mit der diese Erden verbunden sind, keine Metallsäure ist, die zu einem feuerbeständigen Oxyde oder Metalle reducirt wird, sich ausbreitet und in die Kohle geht.

Da diese Versuche sehr leicht anzustellen sind, so können sie als einfaches Mittel dienen, eine geringe Menge Kalkerde in Baryt- oder Strontianerde aufzufinden. Schmilzt man z. B. schwefelsaure Baryterde oder schwefelsaure Strontianerde, wenn diese Salze nicht frei von schwefelsaurer Kalkerde sind, mit 2 Volumentheilen Soda auf Platinblech im Oxydationsfeuer, so bleibt die Kalkerde auf dem Platinbleche in einzelnen Theilen, als unschmelzbare Substanz vertheilt, zurück, während die anderen Salze sich zu einer klaren flüssigen, völlig durchsichtigen Masse über den Kalkerdetheilchen vereinigen. Aehnlich verhält sich die schwefelsaure Kalkerde auch auf Kohle. Nachdem die schwefelsaure Baryt- oder Strontianerde mit der Soda in die Kohle gedrungen ist und sich Schwefelnatrium gebildet hat, werden bei fortdauerndem Blasen die auf der Kohle zurückbleibenden Kalkerdetheilchen leuchtend und können ganz deutlich gesehen werden.

4. *Ueber Auffindung einer geringen Menge Nickeloxydes in vielem Kobaltoxyde vor dem Löthrohre.*

Da die Prüfung des Kobaltoxydes auf Nickeloxyd auf nassem Wege sehr umständlich ist, so habe ich deshalb einige Versuche vor dem Löthrohre angestellt und folgendes Verfahren dabei als ein einfaches und zuverlässiges gefunden. Man schmelzt in dem Oehre eines Platindrahtes eine nicht zu geringe Menge Borax zu Glas und löst in diesem Glase mit Hülfe einer reinen Oxydationsflamme so viel von dem zu prüfenden Kobaltoxyde auf, als das Glas nur aufzunehmen im Stande ist; die gesättigte Boraxglasperle, welche ganz undurchsichtig sein muss, stösst man ab und bereitet sich, je nachdem man mehr oder weniger Nickeloxyd in dem Kobaltoxyde vermuthet, auf die angegebene Weise noch eine oder zwei dergleichen Perlen. Diese

Glasperlen legt man zusammen in ein auf eine Kohle gemachtes Grübchen und behandelt sie neben einem reinen Goldkörnchen von ungefähr 50 bis 80 Milligr. Schwere so lange in einem hinreichend starken Reductionsfeuer, bis man überzeugt ist, alles Nickeloxyd aus dem zu einer Perle vereinigten Glase zu Metall reducirt zu haben. Während man dieses Glas mit der Reductionsflamme behandelt, lässt man das flüssige Goldkorn durch behutsames Drehen und Wenden der Kohle von einer Stelle des Glases zur anderen fliessen und sammelt so die sich reducirenden Nickeltheilchen auf. Ist das Goldkorn erstarrt, so hebt man es mit der Pincette aus dem Glase heraus, legt es zwischen Papier und trennt mit Hülfe des Hammers auf dem Ambosse das noch anhängende Glas von dem Korne rein ab. Das Goldkorn, welches von einer geringen Beimischung an Nickel schon eine mehr oder weniger graue Farbe bekommen hat und sich unter dem Hammer auch etwas härter zeigt als reines Gold, behandelt man nun auf Kohle neben einer Phosphorsalzglasperle eine Zeit lang im Oxydationsfeuer. Hatte man das Boraxglas nicht mit Kobaltoxyd übersättigt, so dass sich von diesem Oxyde nicht auch ein Theil mit reduciren konnte, so bekommt man jetzt eine Glasperle, welche nur von Nickeloxyd gefärbt ist und daher, so lange sie heiss ist, braunroth und nach dem Erkalten röthlich-gelb erscheint. War hingegen etwas Kobaltoxyd mit reducirt, so bekommt man, da das Kobalt sich eher oxydirt als das Nickel, entweder nur eine blaue Perle, die von Kobaltoxyd allein gefärbt ist, oder eine grüne Perle, wenn auch schon etwas Nickel mit oxydirt wurde. In beiden Fällen trennt man das Glas von dem Korne und behandelt letzteres mit einer anderen Phosphorsalzglasperle im Oxydationsfeuer so lange, bis das Glas gefärbt erscheint. Hat man im Anfange die Boraxglasperle nicht zu sehr übersättigt, so bekommt man diessmal nur ein von Nickeloxyd gefärbtes Glas, sobald das Kobaltoxyd noch eine Spur von Nickeloxyd enthielt; war es hingegen frei davon, so bleibt die Phosphorsalzglasperle vollkommen farblos.

Das Goldkorn, wenn es nach der Behandlung mit Phosphorsalz noch nickelhaltig ist, darf man nur mit ein wenig reinem Blei auf Kohle zusammenschmelzen und dann auf Knochenasche abtreiben, wodurch es wieder rein erhalten wird.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass man dasselbe Verfahren auch bei anderen nickelhaltigen Metalloxyden, die aus dem Boraxglase auf Kohle durch blosse Einwirkung der Reductionsflamme nicht reducirt werden können, anwenden kann, wie z. B. bei den Oxyden des Mangans und des Eisens.

CIII.

Ueber den Chlorit und Ripidolith, eine neue Mineralspecies.

Vom

Prof. Dr. v. KOBELL.

(Aus den gelehrten Anzeigen der k. bair. Academie etc., vom Verf. mitgetheilt.)

Ich habe bereits im Jahre 1827 einige Untersuchungen über Glimmer, Chlorit und Talk angestellt und gefunden, dass der Chlorit durch einen Wassergehalt von circa 12 p. C. vorzüglich charakterisirt sei, und dadurch, so wie durch die Eigenschaft, durch concentrirte Schwefelsäure leicht und vollkommen zersetzt zu werden, von allen ähnlichen Mineralien leicht unterschieden werden könne. Ich analysirte damals den bekannten Chlorit vom Greiner im Zillerthale, in welchem Magneteisenerzkrystalle eingewachsen vorkommen und eine krystallisirte Varietät von Achmatof in Sibirien.

Die Resultate beider Analysen waren folgende:

	Chlorit vom Zillerthale.	Chlorit von Achmatof.
Kieselerde	26,51	31,25
Thonerde	21,81	18,72
Talkerde	22,83	32,08
Eisenoxydul	15,00	5,10
Wasser	12,00	12,63
	98,15	99,78.

Seit einigen Jahren ist auf dem Schwarzensteine im Zillerthale ein dem Chlorit von Achmatof sehr ähnliches Mineral vorgekommen *). Die Analyse dieses Minerals schien mir um

*) Von einem anderen ähnlichen Mineral, welches grossblätterige Massen im kleinschuppigen Chlorit bildet und auf dem Greiner im Zillerthale vorkommt, habe ich gezeigt, dass es ein einaxiger Glimmer ist. Er zeigt die Bilder im polarisirten Lichte schöner als irgend eine andere der bekannten Varietäten.

so interessanter, als der Chlorit von Achmatof eine merkliche Mischungsdifferenz von dem Chlorit aus dem Zillerthale zeigt und die Formeln für beide nur dann annähernd übereinstimmen, wenn man die Thonerde als mit der Kieselerde vicarirend betrachtet, was aber nicht wohl angeht.

Da erst durch die Entdeckung von Fuchs, dass die kohlensauren Verbindungen der Erden aus sauren Auflösungen die Basen von $1\frac{1}{2}$ Mischg. Sauerstoff präcipitiren, die von einem Mischg. Sauerstoff aber nicht, ein einfaches Mittel gegeben wurde, die Thonerde von der Talkerde vollkommen genau zu scheiden, so habe ich mit Anwendung dieser Methode die Analysen des Chlorits von Schwarzenstein und einer bisher nicht untersuchten Varietät von Rauris im Salzburgischen angestellt und zur Erzielung genauerer Resultate die Analyse der Chlorite vom Zillerthale und von Achmatof wiederholt.

Der Gang war im Allgemeinen folgender:

Die ungeglühte Probe (35 — 40 Gran) wurde, in dünne Blättchen getheilt, in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure mehrere Stunden lang in der Wärme digerirt, die überschüssige Schwefelsäure durch stärkeres Erhitzen verjagt und die Masse zuletzt bis zum Rothglühen erhitzt. Hierauf wurde sie mit verdünnter Salzsäure gekocht und dann die Kieselerde auf's Filter gebracht. Ich habe mich bei dieser Gelegenheit überzeugt, wie leicht Einmengungen übersehen werden können, denn beim Auflösen der Kieselerde in verdünnter Kalilauge blieb beim Chlorit von Rauris 1 Gran Sand als Rückstand, welcher aus Quarz, Feldspath und weissem Glimmer bestand. Beim Aufschliessen mit Kali wäre er nicht gefunden worden.

Die Auflösung, nach Abscheidung der Kieselerde, wurde mit Aetzammoniak versetzt und der Niederschlag a auf's Filter gebracht. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne abgedampft, die Salzmasse vorsichtig geglüht und das zurückbleibende Bittersalz gewogen. Kalk enthalten diese Mineralien nicht. Bei den Chloriten von Schwarzenstein, vom Greiner und von Achmatof untersuchte ich dieses Bittersalz auf einen Alkaligehalt, es waren aber nur in den ersten beiden geringe Spuren von Kali zu finden, der von Achmatof zeigte keine Spur davon.

Der Niederschlag a wurde in Salzsäure aufgelöst und Thonerde und Eisenoxyd in einem Glaskolben mit kohlensaurem Baryt

in der Wärme gefällt, b, filtrirt, der aufgelöste Baryt mit Schwefelsäure gefällt, filtrirt, abgedampft und das erhaltene Bittersalz geglüht und gewogen. Zur Untersuchung auf einen Mangangehalt wurde es in Wasser aufgelöst, mit Schwefelwasserstoffammoniak versetzt, das Präcipitat wieder in Salzsäure aufgelöst, nach Zusatz von Chlorkalkauflösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure übergossen und filtrirt. Der Niederschlag b wurde mit Kalilauge zur Auflösung der Thonerde behandelt und aus dem Rückstande das Eisenoxyd mit Schwefelsäure aufgelöst und mit Aetzammoniak gefällt. Die Thonerde wurde wie gewöhnlich weiter bestimmt und auf einen Gehalt an Kieselerde untersucht *).

Mit einer besonderen Portion wurde durch scharfes Ausglühen im Windofen der Wassergehalt bestimmt. Flusssäure konnte ich nicht finden; das in einer Glasröhre vor dem Löthrohre erhaltene Wasser reagirte zwar bei einigen Proben schwach sauer, das Glas wurde aber nicht im geringsten davon angegriffen.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate waren:

	1. Chlorit von Schwarzenstein.	Sauerstoff.	2. Chlorit von Achmatof.	Sauerstoff.
Kieselerde	32,68	16,97	31,14	16,15
Thonerde	14,57	6,80	17,14	7,98
Talkerde	33,11	12,81	34,40	13,31
Eisenoxydul	5,97	1,36	3,85	0,87
Manganoxydul	0,28	0,05	0,53	0,11
Wasser	12,10	10,75	12,20	10,84
Unzersetzter Rückstand	1,02		0,85	
	99,73		100,11.	

	3. Chlorit v. Zillerthale.	Sauerstoff.	4. Chlorit v. Rauris.	Sauerstoff.
Kieselerde	27,32	14,19	26,06	13,53
Thonerde	20,69	9,66	18,47	8,62
Talkerde	24,89	9,63	14,69	5,68
Eisenoxydul	15,23	3,46	26,87	6,12
Manganoxydul	0,47	0,10	0,62	0,13
Wasser	12,00	10,66	10,45	9,28
Unzersetzter Rückstand	—		2,24	
	100,60		99,40.	

*) In einem der bleibenden Rückstände bemerkte ich v. d. L. eine Spur von Bleioxyd. Die Schwefelsäure war frei davon.

Man ersieht deutlich, dass, wenn man im Chlorit von Schwarzenstein einen Theil des Eisens als *Oxyd* zur Thonerde rechnet, die Mischung mit der des Chlorits von Achmatof stöchiometrisch völlig übereinstimmt, und eben so ergiebt sich eine Uebereinstimmung der Mischungen der Chlorite vom Zillerthale und Rauris unter sich, wo die Differenz nur darin liegt, dass im Chlorite von Rauris mehr Eisenoxydul für die Talkerde vicarirt als im Chlorite vom Zillerthale. Dagegen zeigen sich die Mischungen der ersten beiden Chlorite von denen der letzten beiden merklich verschieden.

Es verhalten sich nämlich die Sauerstoffmengen der Chlorite 1 und 2 und der Chlorite 3 und 4 nahe wie folgende Zahlen:

	$\ddot{Al}$	$\dddot{Si}$	$\dot{Mg}$ $\dot{Fe}$	$\dot{H}$
Chlorite 1 und 2	6	12	10	8
Chlorite 3 und 4	6	9	8	6.

Man kann daher für die Chlorite 1 und 2 folgende Formel schreiben: $Mg\,Si_3 + 3\underset{F}{A}\,Si + 4Mg\,Aq$.

Für die Chlorite 3 und 4 aber die Formel:

$$Mg\,A_3 + 3\left.\begin{matrix}Mg\\f\end{matrix}\right\}Si_{1\frac{1}{2}} + 3Aq = 2\dot{Mg}\ddot{Al} + 3\dot{Mg}_2\dddot{Si} + 6\dot{H};$$

für den Chlorit aus dem Zillerthale lässt sie sich genauer so ausdrücken: $fA_3 + 3Mg\,Si_{1\frac{1}{2}} + 3Aq$, woraus sich folgende Mischung berechnet:

Kieselerde	28,30
Thonerde	20,99
Talkerde	25,33
Eisenoxydul	14,35
Wasser	11,03
	100,00.

Man kann nicht sagen, ob diese Formeln die richtigen seien oder nicht, eben so wenig als in vielen ähnlichen Fällen, aber so viel geht aus ihnen deutlich hervor, und das begründet schon den von Vielen verkannten Werth der Formeln überhaupt, dass die gefundenen Mischungen zweierlei sind und dass die von 1 und 2 nicht vereinbar sind mit denen von 3 und 4. Wir möchten übrigens darauf aufmerksam machen, dass man wohl mit Unrecht in thon- und talkerdehaltigen Silicaten die Thonerde immer als Basis angesehen hat, da sie so gern Verbindung mit der Talkerde eingeht, und dass sich vielleicht die

Gesetze mancher Mischungen, die bei der gewöhnlichen Ansicht nicht zu Tage kommen, mit Rücksicht hierauf offenbaren werden.

Nach dem Gesagten scheint es mir keinem Zweifel unterworfen, dass die Mineralien von Schwarzenstein und Achmatof als eine besondere Species angesehen und von dem Chlorite getrennt werden müssen. Ich schlage dafür den Namen *Ripidolith* vor, von ῥιπίς Fächer und λίθος, erinnernd theils an die fächerartige Zeichnung, die die Blätter zeigen, theils an ihre fächerartige Gruppirung, die freilich auch dem Chlorite, Lithionglimmer und anderen Mineralien zukommt.

Was die Chlorite vom Zillerthale und Rauris betrifft, so sind sie offenbar Mischungen zweier bis jetzt nicht rein vorgekommener Species, nämlich eines Eisen- und eines Talkerdechlorits, und verhalten sich zu diesen wie die verschiedenen Bitterkalke zu Kalkspath und Magnesit. Der Chlorit von Rauris steht übrigens dem Eisenchlorite näher, der vom Zillerthale dem Talkchlorite. Es ist deshalb auch ihr Verhalten vor dem Löthrohre verschieden.

Die Schmelzbarkeit des Chlorits von Rauris steht nicht über 4 (Strahlstein). Er bläht sich dabei etwas auf und giebt eine schwarze auf die Magnetnadel wirkende Masse.

Der Chlorit vom Zillerthale ist viel strengflüssiger, nämlich 5,5 (über Orthoklas). Er wird ebenfalls schwarz und irritirt, doch nur schwach, die Magnetnadel. Der Ripidolith ist ebenfalls von der Schmelzbarkeit 5,5, und von den bekannten Chloriten leicht dadurch zu unterscheiden, dass er sich weiss und trübe brennt und zu einem graulich-gelben Email schmilzt. Von den Glimmern unterscheidet er sich durch den Mangel der Elasticität der Blätter, vom Talk dadurch, dass er von Schwefelsäure vollkommen zersetzt wird. — Die Krystallisation scheint, so weit ich sie früher aus tafelartigen Krystallen von Achmatof bestimmen konnte, hexagonal zu sein; übrigens war es mir wegen der Kleinheit oder Gestreiftheit der Blätter nicht möglich, im polarisirten Lichte dieses vollkommen nachzuweisen. Der Ripidolith von Schwarzenstein erscheint in hexagonalen Tafeln mit aufliegenden dreiseitigen Blättchen, kommt mit Amianth vor und hat eine graulich-grüne, beim Durchsehen fast smaragdgrüne Farbe; der von Achmatof zeigt, wie ich früher schon

angegeben habe, deutlichen Dichroismus, nämlich parallel der Axe smaragdgrüne, rechtwinklig darauf lichte spargelgrüne Farbe. Er kommt mit derbem Granat vor.

Der Chlorit von Rauris ist von schwärzlich-grüner Farbe; kommt in wulstförmig aggregirten Tafeln vor und ist auf Glimmerschiefer aufgewachsen.

CIV.

Neue Bestimmungen von specifischen Gewichten verschiedener Mineralien.

Von

AUGUST BREITHAUPT.

1) 0,815 *Hatchettin;* von Merthyr Tidvil in der englischen Provinz Wales. Dieses Mineral kannte man bisher noch gar nicht nach seinem spec. Gew.

2) 1,089 *Retinit* oder *Retin-Asphalt;* aus der Braunkohle von Altenburg. Erhalten v. Hrn. Kammerrath Zinkeisen.

3) 1,357 Schönste *Pechkohle;* aus dem Braunkohlenlager von Holeikluk in der Herrschaft Schreckenstein in Böhmen. Erhalten vom Hrn. Bergmeister Köttig.

4) 2,035 } 5) 2,092 } *Band-Opal*; aus dem Schichhofer Thale bei Bilin in Böhmen. Derjenige, welcher so viele versteinerte Infusionsthierchen enthält.

6) 2,184 *Oxalit;* von Luschitz in Böhmen.

7) 2,635 Dunkelröthlich-weisser *tetartiner Felsit;* von Ytterby in Schweden. Derjenige, welcher den schwarzen Yttrotantalit begleitet.

8) 2,737 Wahrscheinlich durch Kobaltoxyd blassroth bis röthlich-weiss gefärbter *syngenetischer Carbonspath;* von Schneeberg im Erzgebirge.

9) 2,752 Angeblich dichter grauer *Dolomit;* aus der Granatengrube von Meronitz bei Bilin in Böhmen.

10) 2,760 *Gelbeisenerz;* von Kolosoruk bei Bilin in Böhmen.

11) 2,817 *Lepidotischer Fels-Glimmer;* aus dem Granite des Tunnels von Oberau in Sachsen. Wird von einem minder glänzenden grünlich-grauen bis berggrünen Asterglimmer begleitet.

12) 3,028 Der *ächte Batrachit;* aus Tirol.

13) 3,118 Berggrüner *Amblygonit*; aus dem Zinnstockwerke von Geier im Erzgebirge.

14) 3,131 *Nickelgrün;* von Riechelsdorf in Hessen.

15) 3,223 *Angeblicher Batrachit;* aus Tirol. Ist höchst wahrscheinlich ein nicht ganz frischer *Olivin-Chrysolith.*

16) 3,437 *Akanthiner Epidot;* von Pitkärande bei Serdobol in Russland. Erhalten von Hrn. Albrecht in Finland.

17) 3,793 *Lepidokrokit* oder *Weichbrauneisenerz;* von der Grube Haus Baden bei Badenweiler im Grossherzogthum Baden.

18) 3,898 Sehr zartfasriger *Malachit*, wie er zu Kunstgegenständen verwendet wird; von Gumeschewskoi bei Ekatharinenburg in Sibirien.

19) 3,921 *Kupferindig;* von Sangerhausen in Thüringen.

20) 4,169 *Brookit (Jürinit, Skapanin);* aus der englischen Provinz Wales. Dieses Mineral kannte man bisher noch gar nicht nach seinem spec. Gew.

21) 4,616 *Varvizit*, gleichlaufend dünnstänglig; von der Gewerkenhoffnung bei Johanngeorgenstadt. Die erste aus Sachsen bekannte Abänderung.

22) 4,734 *Glaukogener Markasit* (leichter Glanzkobalt); aus Siegen in Preussen.

23) 4,803 *desgl.;* von Kleinfriesa bei Lobenstein im reussischen Voigtlande. Das Gewicht dieser Substanz, die man als ein Trisulfuret des Kobalts ansehen kann, wird selbst in den neuesten Mineralogien noch ungewöhnlich hoch und falsch angegeben.

24) 4,979 *Gemeiner Eisenkies*, wie er jetzt in Tausenden von Krystallen auf dem Nachtigallstolln an der Halsbrücke bei Freiberg vorkommt.

25) 5,019 Ein deutlicher schöner *Monazit*krystall; aus dem Ural.

26) 5,736 *Gediegen Arsen;* von Himmelfahrt Fdgr. bei Freiberg.

27) 6,051 Schönes frisches *pechartiges Uranerz;* von dem vereinigten Felde bei Johanngeorgenstadt im Erzgebirge. Erhalten vom Hrn. Markscheider Reichelt. Neuestes Vorkommen. Nach doppelter Wägung ganz gleiches Resultat; allein merkwürdig genug steht dasselbe wieder isolirt von den drei Abtheilungen, die ich im vorigen Jahre in dies. Journ. von den Ge-

wichten der sogenannten Uranpecherze annahm, nämlich 1) 5,5 bis 5,6. 2) 6,4 bis 6,9. 3) 7,9 bis 8,0. Nachdem ich nun über 2600 Wägungen gemacht, weiss ich bei keinem Minerale so sonderbare und entfernt ähnliche Ergebnisse gefunden zu haben.

28) 6,252 }
29) 6,259 } *Kobaltischer Markasit* (oder *Speiskobalt, Speiskobaltkies*), Bruchstücke eines grossen Krystalles von Weissen Schwan Flachen auf St. Andreas Fdg. bei Annaberg im Erzgebirge.

30) 6,313 *desgl.;* von Beständige Einigkeit bei Scheibenberg im Erzgebirge.

31) 7,541 Rein kupferrother *antimonischer Pyrrotin* oder Hausmann's und Stromeier's *Antimonnickel;* von Andreasberg am Harze. Erhalten vom Hrn. Fritzsche. Dieses Mineral kannte man bisher noch gar nicht nach seinem spec. Gew.

Anhang.

32) 7,535 Nach Hrn. Plattner wesentlich aus Siliciumeisen bestehendes Hüttenproduct der Muldner Hütte, ungemein deutlich nach dem Hexaëder spaltbar.

CV.

Ueber das Oxysulfuret des Zinks.

Von

AUGUST BREITHAUPT.

Als sich Hr. Prof. Kersten noch in Paris aufhielt, analysirte er den bei den Freiberger Schmelzprocessen sich so oft und selbst in Menge erzeugenden Körper, den man *Blende* oder *Zinkblende* nennt, und der bis dahin als eine künstliche Zinkblende, mit der natürlichen identisch, angesehen wurde. Dieses *Hüttenproduct* ist jedoch, wie Hr. Prof. Kersten gezeigt, kein reines Sulfuret, sondern sauerstoffhaltig und also ein *Oxysulfuret des Zinks*, am häufigsten von gelber, doch auch von brauner und schwarzer Farbe vorkommend. Sehr merkwürdig ist die Krystallisation desselben. Es krystallisirt in hexogonalen Prismen mit dem basischen Flächenpaare und zuweilen auch mit einem Pyramidoëder in paralleler Richtung mit dem Prisma com-

binirt. Die basischen Flächen sind oft eingefallen. Die Gestalten sind eine ziemlich treue Nachahmung der bekannten Combination des gemeinhin Grünbleierz genannten Bleispaths. *Allein bei dieser entschieden hexagonal ausgebildeten Krystallisation ist die Spaltbarkeit die rhombendodekaëdrische, ganz wie bei der natürlichen Zinkblende;* so, dass man das Prisma als die Hälfte des Dodekaëders $\frac{D}{2}$, die Basis als das Viertel des Octaëders $\frac{O}{4}$ und das Pyramidoëder als ein Viertel des Tessarakontaoctaëders $\frac{x\,Ty}{4}$ (welches an den längeren und kürzeren Nebenkanten gleiche Winkel hat) ansehen muss. Hieraus ergeben sich nun folgende merkwürdige Resultate:

1) Dass bei Substanzen, welche dem tesseralen Systeme angehören, dennoch einaxige Gestalten und selbst Theilgestalten vorkommen, wovon ich schon der Beispiele mehrere aufgefunden habe. Zugleich wichtig für die Progressionstheorie.

2) Dass das Oxysulfuret zwar hexagonal und also einaxig ausgebildet,

3) dennoch mit dem Sulfuret einerlei Krystallsystem und Primärform besitzt.

Noch bemerke ich, dass das reine Zinkoxyd als Gichtschwamm ganz wie das Oxysulfuret krystallisirt; aber dieses basisch und prismatisch, nicht nach dem rhombischen Dodekaëder, spaltet.

Man sollte doch nochmals die natürlichen Zinkblenden, besonders die gelben, von denen wir ohnehin keine brauchbaren Analysen besitzen, darauf untersuchen, ob es nicht auch welche gebe, die etwas Sauerstoff enthielten.

CVI.

Ueber das schwefelsaure Schwefelchlorid *).

Von

H. ROSE.

(Aus den Verhandlungen der Berliner Academie.)

Einige Versuche, das schwefelsaure Schwefelchlorid, $SCl_3 + 5\ddot{S}$, durch Entziehung von Schwefelsäure in eine dem chrom-

*) Vgl. d. J. Bd. 16, 370.

sauren Chromchlorid $CrCl_3 + 2\dddot{C}r$ analoge Verbindung zu verwandeln, gaben keine genügenden Resultate. — Behandelt man Chlornatrium mit schwefelsaurem Schwefelchlorid, so verbinden sich beide zu einer festen durchscheinenden, nicht rauchenden Masse, aus der sich, durch Erhitzung, eine stark nach Chlor riechende Flüssigkeit verflüchtigt, welche indessen unzersetztes schwefelsaures Schwefelchlorid ist, das Chlorgas aufgelöst enthält. Unterwirft man dieselbe einer Destillation, so verflüchtigt sich bei der ersten Einwirkung der Wärme das letztere unter Schäumen. Bei der Zersetzung des Chlornatriums entweicht ferner zuletzt schweflige Säure, und es bleibt eine Mengung von saurem schwefelsaurem Natron und unzersetztem Chlornatrium zurück.

Das schwefelsaure Schwefelchlorid wird durch eine Temperatur, welche bedeutend höher als der Kochpunct desselben ist, zersetzt. Leitet man die Dämpfe desselben durch eine rothglühende Glasröhre, so entwickelt sich Chlorgas, auch wohl schweflige Säure, welche indessen bei Gegenwart von ersterem nicht durch den Geruch wahrgenommen werden kann. Die erhaltene Flüssigkeit indessen zeigt sich bei wiederholten Untersuchungen als eine Auflösung von wasserfreier Schwefelsäure im schwefelsauren Schwefelchlorid, aus welchem erstere zum Theil durch's Erkalten herauskrystallisirt. Eine Verbindung nach bestimmten Verhältnissen von Schwefelchlorid mit mehr Schwefelsäure kann aber auf diese Weise nicht erhalten werden.

Das spec. Gew. des Dampfes des schwefelsauren Schwefelchlorids ergab sich als Mittel aus 5 Versuchen zu 4,481. Nimmt man in der Verbindung 6 Vol. Chlor (entsprechend 3 Doppelatomen), 2 Vol. Schwefeldampf (entsprechend 6 Atomen) und 15 Vol. Sauerstoff an, so wäre das berechnete Gewicht des Dampfes 44,489 oder $10 \times 4,4489$. Letztere Zahl stimmt ziemlich gut mit dem Resultate der Versuche, wenn man annimmt, dass in der Verbindung 23 Vol. zu 10 condensirt sind. Jedes Atom derselben entspricht 10 Vol. Dampf.

Hr. Walter hat die interessante Ansicht aufgestellt, dass das chromsaure Chromchlorid wie eine Chromsäure betrachtet werden könne, in welcher 1 At. Sauerstoff durch ein Aequivalent Chlor ersetzt sei. Wendet man diese Ansicht auf das schwefelsaure Schwefelchlorid an, so wäre dasselbe eine Schwe-

felsäure, in welcher ½ At. Sauerstoff durch ½ Doppelatom Chlor vertreten wäre. In diesem Falle enthielte die Verbindung ⅓ Vol. Schwefel, 1 Vol. Chlor und 2½ Vol. Sauerstoff, und das berechnete Gewicht des Dampfes wäre 7,414. Man mag indessen irgend ein wahrscheinliches Verdichtungsverhältniss hiervon annehmen, so würde die erhaltene Zahl nicht mit dem gefundenen Resultate übereinstimmen, woraus sich wohl die Folgerung ergiebt, dass man das schwefelsaure Schwefelchlorid wie bisher für eine Verbindung von Schwefelsäure und einem nicht isolirt dargestellten Schwefelchlorid zu halten habe.

Das schwefelsaure Schwefelchlorid kann auf eine weit einfachere Weise, als es früher angegeben wurde, bereitet werden, wenn man Chlorschwefel unmittelbar mit guter Nordhäuser Schwefelsäure mengt und das Gemenge bei gelinder Hitze der Destillation unterwirft. Man erhält es auf diese Weise mit Schwefelsäurehydrat verunreinigt, von welchem es durch erneuerte Destillationen getrennt werden kann.

Wenn man in sehr wenig Chlorschwefel eine sehr grosse Menge von wasserfreier Schwefelsäure leitet, so erhält man eine blaue Verbindung. Da wahrscheinlich der Chlorschwefel eine Auflösung von Schwefel in einem noch nicht isolirt dargestellten Chloride des Schwefels, $S Cl_2$ ist, so rührt die blaue Farbe der Verbindung von diesem aufgelösten Schwefel her, da bekanntlich der Schwefel mit vieler wasserfreier Schwefelsäure eine blaue Auflösung giebt.

CVII.

Ueber einige neue Reactionen, welche durch den Platinschwamm hervorgebracht werden.

Von

FR. KUHLMANN.

(Compt. rend. T. VII, p. 1107.)

Ich habe einige Untersuchungen über die Salpeterbildung angestellt; es haben mich dieselben bewogen, die Theorie dieser Erscheinungen von einem neuen Gesichtspuncte aus darzustellen. Die schöne Entdeckung Döbereiner's der Eigenschaft des Platinschwammes, die Verbindung eines Gemenges von Sauer-

stoff und Wasserstoff zu vermitteln, ist mit Recht als eine der kostbarsten Entdeckungen angesehen worden, welche seit langer Zeit in der Wissenschaft gemacht worden sind. Ein Jeder kann die Ausdehnung vorhersehen, welche einst eine so ausserordentliche Wirkung erlangen wird; deshalb muss man erstaunt sein über die kleine Zahl von neuen Thatsachen, welche seit den 16 Jahren, dass Döbereiner diese Entdeckung gemacht hat, aufgefunden worden sind.

Die zahlreichen Versuche, von denen ich reden will, schienen mir von der Art, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf eine Frage zurückzuführen, welche so sehr vernachlässigt worden ist, und welche, wie ich glaube, eine reiche Ausbeute an schönen Resultaten darbietet.

1) Wird Ammoniak, mit Luft gemengt, bei einer Temperatur von 300° ungefähr, über Platinschwamm geleitet, so wird es zersetzt und der darin enthaltene Stickstoff auf Kosten des Sauerstoffes der Luft vollständig in Salpetersäure umgewandelt.

2) Cyan und atmosphärische Luft erzeugen unter denselben Umständen dieselbe Säure und Kohlensäure.

3) Das in irgend einer Verbindung enthaltene Ammoniak verhält sich ganz wie freies Ammoniak.

4) Freier Stickstoff konnte in keinem Falle mit dem Sauerstoffe verbunden werden, *aber alle stickstoffhaltenden Verbindungen gehen unter dem Einflusse des Platinschwammes in Salpetersäure über.*

5) Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd, salpetrige und Salpetersäure verwandeln sich, mit einer hinreichenden Quantität Wasserstoff gemengt, durch Contact mit dem Platinschwamme in Ammoniak, und oft ohne Hülfe der Wärme. Die Einwirkung wird so heftig, dass sie sehr häufig eine starke Explosion herbeiführt. Der ganze Stickstoffgehalt dieser Oxyde und dieser Säuren vereinigt sich mit dem Wasserstoffe zu Ammoniak. Ein Ueberschuss von Salpetersäure bildet damit salpetersaures Ammoniak.

6) Cyan und Wasserstoff bilden Ammoniak als cyanwasserstoffsaures Salz.

7) Stickstoffoxyd im Ueberschuss und ölbildendes Gas bilden beim Hinüberstreichen über heissen Platinschwamm, ausser

Wasser und Stickstoff, Ammoniak, mit Cyanwasserstoff und Kohlensäure verbunden.

8) Stickstoffoxyd mit einem Ueberschusse von Aetherdampf bildet unter denselben Umständen Ammoniak, mit Cyanwasserstoffsäure und Kohlensäure verbunden; zugleich erzeugt sich Wasser, ölbildendes Gas, und Kohle setzt sich ab.

9) Freier Stickstoff konnte mit freiem Wasserstoffe nicht verbunden werden, *aber alle stickstoffhaltigen Verbindungen gaben mit freiem Wasserstoffe oder Kohlenstoffe Ammoniak.*

10) Bei diesen letzten Reactionen wurde durch den Kohlenstoff, sei er mit Wasserstoff oder Stickstoff verbunden gewesen, Cyanwasserstoffsäure gebildet.

11) Alle gasförmigen oder verdampfbaren Metalloïde vereinigen sich ohne Ausnahme unter dem Einflusse des Platinschwammes mit dem Wasserstoffe.

12) Die Dämpfe von Essigsäure gehen, mit Wasserstoff gemengt, völlig in Essigäther und Wasser über, und zwar schon bei einer wenig erhöhten Temperatur. Eine höchst merkwürdige Thatsache ist die, dass, wenn man statt des Platinschwammes Platinschwarz anwendet, die Einwirkung ungleich weniger kräftig ist, wenigstens in den meisten Fällen; gerade entgegengesetzt, wie man vermuthen sollte. Um Salpetersäure hervorzubringen, ist diese Einwirkung so gut wie Null; sehr schwach ist sie für die Erzeugung des Ammoniaks, und niemals kommt das Platinschwarz zum Erglühen, wie diess bei dem Schwamme der Fall ist. Für die Umwandlung der Essigsäure in Essigäther ist im Gegentheile die Einwirkung des Platinschwarzes viel lebhafter und findet schon bei der gewöhnlichen Temperatur statt.

Wir dürfen uns nicht wundern, dass wir bei der Anwendung einer Kraft, die uns noch so wenig bekannt ist und welche ein berühmter Chemiker mit dem Namen der *katalytischen Kraft* bezeichnet hat, nicht leicht den Erfolg unserer Versuche vorhersehen konnten.

Durch die angeführten Thatsachen habe ich die Möglichkeit nachgewiesen, künstlich und nach Belieben Salpetersäure, also auch salpetersaure Salze, darzustellen, ohne der langsamen Procedur der Salpeterbildung sich bedienen zu müssen.

Wenn unter den gegenwärtigen Umständen die Umwand-

lung des Ammoniaks in Salpetersäure, mittelst des Platinschwammes und der Luft, noch von keinem ökonomischen Interesse zu sein scheint, so kann es doch leicht in der Folge dahin kommen, dass diese Umwandlung eine gewinnreiche Fabrication begründet.

Man kann mit Sicherheit behaupten, dass die Kenntniss der Erscheinungen, welche ich festgestellt habe, das Land vollkommen beruhigen kann über die Schwierigkeit, ja sogar die Unmöglichkeit, sich in einem Seekriege die nothwendige Menge Salpeter zu verschaffen, und es dahin bringen kann, die alte Art der Verproviantirung des Staates mit Salpeter zu verlassen.

Die Ammoniakbildung mit irgend einer Oxydationsstufe des Stickstoffes schien mir besonders geeignet, die Aufmerksamkeit der Chemiker und Manufacturbesitzer zu fesseln.

Eine wichtige Thatsache, welche die Wissenschaft jetzt erlangt hat, ist die, dass immer, wenn sich Stickstoff in irgend einer Verbindung dem Einflusse des Platinschwammes ausgesetzt, mit einem Ueberschusse von Sauerstoff oder Wasserstoff befindet, er in Salpetersäure oder Ammoniak übergeht.

Der Verf. weist im Folgen den noch auf eine Anzahl technischer Anwendungen hin, welche die Verfolgung dieser Reaction hervorrufen könnte. Wir unterlassen nicht, an die Fabrication der Schwefelsäure auf ähnlichem Wege, über welche Hr. Prof. Magnus vor längerer Zeit Versuche angestellt hat, dabei zu erinnern; so rufen wir auch die Stelle in Berzelius's *Lehrb. der Chemie, 2. Liefr., Bd. 2. p. 50*, den Lesern in das Gedächtniss zurück, wo es heisst: „Mit Wasserstoffgas gemengt und der Einwirkung frisch geglühten Platinschwammes ausgesetzt, wird das Gemenge (von Stickoxydgas und Stickgas) allmählig in Wasser und Ammoniak verwandelt, dadurch, dass sich der Wasserstoff mit beiden Bestandtheilen des Gases vereinigt und mit dem einen Wasser, mit dem anderen Ammoniak bildet.

D. Red.

CVIII.

Ueber den bituminösen Thonschiefer und ein neues brennbares Gestein der Uebergangsformation Esthlands.

Von

G. HELMERSEN.

(Auszug aus dem *Bullet. scient. de l'Acad. de St. Petersbourg, T. V, p. 56.*)

Im Anfange des Jahres 1838 war dem Hrn. Finanzminister Grafen Cancrin die Anzeige gemacht worden, dass man an zwei Puncten der Nordküste Esthlands, nämlich auf dem Gute Fall *) des Generaladjutanten Grafen Benkendorff und dem Gute Tolks des Hrn. v. Wrangel, brennbare Gesteine entdeckt habe. Proben dieser Gesteine, welche die Besitzer jener Güter zugleich eingesandt hatten, wurden in St. Petersburg durch die Bergingenieure Obrist Sobolefsky, Capitän Jewreinof und Iwanof untersucht und gefunden, dass das auf dem Gute Fall vorkommende Gestein der bekannte Brandschiefer (bituminöser Thonschiefer) der esthländischen Uebergangsformation und als Brennmaterial nicht zu gebrauchen sei, da derselbe nach Hrn. Sobolefsky's Untersuchung beim Brennen nur 0,25 seines Gewichtes verliert und 0,75 erdige Bestandtheile zurücklässt.

Dagegen enthält das auf dem Gute Tolks gefundene Gestein nach Hrn. Iwanof in 100 Theilen:

Flüchtige Bestandtheile	70,06
Coaks	11,08
Asche	18,86
	100,00.

Die Asche besteht meist aus Thonerde, ausserdem noch aus Kalkerde, Spuren von Kieselsäure und Magnesia.

3 Grm. des Minerals gaben 25 Cub. Zoll Leuchtgas, also 1 Pud (40 Pfd.) 80 Cub. Fuss. Das Gas brannte mit heller Flamme und enthielt, ausser einer geringen Menge Kohlensäure, keine fremden Substanzen. Es würde das Mineral seine beste Anwendung als Brennmaterial bei einem Betriebe finden, wo grosse Flammengluth erfordert wird.

Hr. Jewreinof fand darin:

*) 29 Werste westlich von Reval.

Flüchtige Bestandtheile	68,640
Coaks	9,968
Asche	21,380
	99,988.

Es war diess eine Probe, welche mehr kohlensauren Kalk enthielt. Ein sehr reines Stück hat das spec. Gew. von 1,28, einen unebenen Bruch, eine dunkelbraune, graubraune oder ockergelbe Farbe, ist ohne allen Glanz oder Schimmer, erdig, unvollkommen schiefrig, riecht nach Thon und färbt die Finger gelb. Der Strich ist an einigen Stücken weisslich, an anderen ockergelb und unverändert. Ich halte es, seinen Hauptbestandtheilen und seinem geognostischen Vorkommen nach, für einen Brandschiefer und möchte ihn braunen Brandschiefer nennen.

CIX.

Trennung des Kalkes und der Magnesia.

Von

J. W. DÖBEREINER.

Wenn man wasserleeres Chlormagnesium unter dem Zutritte der Luft erhitzt, so absorbirt es aus dieser Sauerstoffgas und entlässt dafür Chlor. Schneller und vollständig erfolgt diese Zersetzung, d. h. die Umwandlung des Chlormagnesiums in Magnesia, wenn man statt der Luft chlorsaures Kali einwirken lässt.

Dieses Verhalten macht es möglich, Kalk und Magnesia auf die leichteste Art von einander zu trennen. Man löst das Gemenge oder die Verbindung beider, wie z. B. den Dolomit u. s. w., in Salzsäure auf, dampft die Auflösung zur Trockne ab, erhitzt das Evaporat in einer Platinschale, so lange als noch Chlorwasserstoffsäure entwickelt wird, und fügt dann zu der bis zum anfangenden Glühen erhitzten Masse nach und nach kleine Antheile von chlorsaurem Kali so lange, bis keine Spur von Chlorgas mehr entwickelt wird. Die rückständige Masse besteht nun aus Chlorcalcium, Magnesia und Chlorkalium, welche sich durch Behandlung mit Wasser, Filtriren der Lösung, Präcipitiren des Filtrats mit kohlensaurem Natron u. s. w. leicht trennen lassen.

Dass auf gleiche Art die Chloride vieler Erzmetalle zersetzt und in Oxyde verwandelt werden können, während die Chloride anderer dieser Metalle keine Zersetzung erleiden, davon habe ich mich auch durch mehrere Versuche überzeugt.

CX.

Ueber den Torf des Fichtelgebirges.

Von

H. REINSCH.

Durch Hrn. Hofrath Kastner wurde ich veranlasst, einige Versuche über die verschiedenen Torfarten unsers Gebirges, vorzüglich in Hinsicht auf Hitzerzeugungsverhältnisse und auf die Bestandtheile der Asche, anzustellen. Da eine genaue Bestimmung über die Wärmeerzeugung des Torfes noch nicht verhanden und die Benutzung dieses Brennmaterials mit jedem Tage an Wichtigkeit gewinnt, so halte ich es für nicht ganz uninteressant, die Resultate dieser Versuche zu veröffentlichen.

Noch vor wenigen Jahren kostete die Klafter weiches Holz in unserer holzreichen Gegend 4 fl., jetzt 7 bis 8 fl. Dieses plötzliche Steigen des nothwendigsten Bedürfnisses gab die Veranlassung, dass man den bis jetzt fast ganz vernachlässigten Torf zu benutzen anfing.

Bei der Torfbewirthschaftung wird ein doppelter Nutzen gestiftet; für's erste ein nützliches Brennmaterial zu Tage gefördert, wodurch der immer wachsenden Holzconsumtion am besten entgegengetreten wird, und zweitens werden aus untauglichen, nur mit Moos und einigen sauren Gräsern bedeckten Oedungen gute Wiesen erzeugt. Dadurch gewinnen denn auch bis jetzt werthlose Grundstücke einen reellen Werth, und Gegenden, welche dem Auge sonst als öde Wildniss erschienen, können bald in dem üppigsten Grün prangen.

Der grösste Theil unseres Gebirges enthält grosse Torflager, Moose oder Lohen genannt, die auf Jahrhunderte hinaus ein treffliches Brennmaterial zu liefern im Stande sind. — Nirgends lässt sich vielleicht die Entstehung der Torflager leichter erklären als gerade bei uns, ja, man kann deren Entstehung noch täglich beobachten. In der Regel, kann man sagen, finden sich die Torflager an quellenreichen Bergabhängen, wo die ab-

fliessenden Wässer eine Hemmung erleiden, sei es durch Felsentrümmer oder zusammengestürzte Bäume. Ein Hauptmaterial zur Torfbildung, was bis jetzt noch zu wenig in Anschlag gebracht worden und was den Streit über die Erzeugung der Harz- und öligen Theile im Torfe sehr einfach hebt, sind die Nadeln der Fichten, Tannen und Föhren. Denkt man sich z. B. die Nadeln eines grossen Waldes auf einen Haufen geschüttet, so giebt dieses beinahe ein kleines Torflager; bedenkt man nun, dass jedes Jahr eine neue Baumbekleidung schafft, dass diese Nadeln von den in den Gebirgen so häufigen Gewittern an den Abhang der Berge gefluthet werden, so ist es leicht erklärlich, wie oft in kurzen Zeiträumen neue Torflager entstehen können. Denn hat sich einmal vor den Lauf eines Waldbaches ein solcher Pfropf gelegt, der nur aus Nadeln, Reissholz, Tannenzapfen, Rasen, Moos und feinem Sande besteht, so versinkt das Wasser, es entsteht eine Lohe oder Moos, auch Hetsche genannt, indem der Boden, wenn man darüber hingeht, schwankt.

Das Wachsthum auf solchen Moosen ist äusserst gering, denn nur Binsen, Carexarten, einige Moose, die Moosbeere (*Oxicoccus vulgaris*), die Heidebeeren (*Vaccinium vitis idaea*, *myrtillus* und besonders *uliginosum*), der Wachholder, der Sonnenthau (*Drosera rotundifolia*), letzterer in ungeheurer Menge, wachsen darauf. Sie sind also weniger durch die fortgehende über sich wachsende, unter sich verwesende Vegetation als durch die beständigen Anschwemmungen der Waldabfälle durch die Waldbäche entstanden, wenn auch nicht in Abrede gestellt werden kann, dass jene feinen, oft ellenlangen Würzelchen, z. B. von *Polytrichum vulgare*, den Zusammenhang der Torfmasse bilden.

Man unterscheidet in unserer Gegend vorzüglich 2 Arten Torf, den Rasentorf und den Pechtorf; letzterer ist fast immer von ersterem überlagert, doch findet er sich auch ohne jenen. Beide Arten lassen sich sehr leicht und bestimmt unterscheiden durch Farbe, Structur und vorzüglich durch das weit grössere, fast das doppelte Volumengewicht des Pechtorfes. Bis jetzt werden beide Arten noch um denselben Preis von 1 fl. 30 kr. pr. Klafter abgegeben, aus der Untersuchung wird aber hervorgehen, um wie viel preiswürdiger der Pechtorf ist und wie dieser mit der Zeit wahrscheinlich auch zu einem höheren Preise ver-

kauft werden wird, wenn die Leute das Material erst zu schätzen gelernt haben werden. —

A. *Rasentorf.*

Dieser kommt sehr häufig in oft grossen, jedoch seichteren Lagern von 2 bis 12′ Mächtigkeit vor; der untersuchte stammte aus einer waldigen Niederung bei Neudorf, oberhalb des linken Egerufers.

a) Aeussere Kennzeichen.

Er fühlt sich leicht und trocken an, hat eine hellbraune Farbe, besteht grossentheils aus feinen Wurzeln, welche hier und da mit den Blättern von Carexarten oder Binsen durchflochten und mit grösseren Stücken von Wachholderwurzeln etc. untermengt sind. Zerrieben giebt er ein hellbraunes Pulver, er schneidet sich nicht speckig, sondern spröde, ohne aber zu zerbröckeln. Ein Würfel von 8″ C. Inhalt wog 930 Gran; nachdem er eine Stunde lang bei 80° R. getrocknet worden war, wog er noch 800 Gran: er hatte also 130 Gran an Gewicht verloren, was 13,9% entspricht. Das Volumengewicht dieses Torfes, mit dem des Wassers verglichen, ist = 0,293, den Cubikwürfel Wasser zu 396,2 Gran angenommen.

b) Wärmeerzeugung.

Um die Wärmeerzeugungskraft zu erfahren, wurde in einem gewöhnlichen mit Zug und Rost versehenen Ofen der eingemauerte eiserne Kessel mit 72 Pfd. Wasser von 0° R. gefüllt und mit 2⅝ Pfd. Fichtenholz und 5 Pfd. bei 60° R. einen Tag lang getrocknetem Torfe angeschürt. Die äussere Temperatur im Laboratorium war — 3°. Der Torf brannte leicht an, mit Entwickelung von vieler dunkelgelber Flamme, ohne starken Geruch zu verbreiten, und zerbröckelte bald zu kleinen Kohlen; nach Verfluss einer Stunde und 35 Minuten war der Torf fast ganz verbrannt, so dass nur noch einige kleine Kohlen übrig waren und eine Temperaturerhöhung nicht mehr zu erwarten war; das Wasser hatte eine Temperatur von 41° R. angenommen. Nach Verfluss von einer halben Stunde wurde es wieder untersucht, die Temperatur war auf 38°, also um 3°, gefallen.

c) Asche.

3000 Gr. Torf wurden in einem Thoncylinder langsam verbrannt, es blieb eine äusserst leichte weissgelbe, nicht zusammenhängende geschmacklose Asche zurück, welche 90 Gr. wog, also 3$\frac{0}{0}$ betrug.

B. Pechtorf.

Er findet sich in kleinen Lagern, deren Mächtigkeit 20 bis 30′ beträgt; der untersuchte stammt von einem sumpfigen Bergabhange unweit Rautengrün am linken Egerufer.

a) Aeussere Kennzeichen.

Er fühlt sich feucht, fast fettig und schwer an, mit dem Messer geschnitten, bildet er eine glänzende speckige Fläche von schwarzbrauner Farbe. Zerrieben gab er ein dunkelbraunes Pulver. Er besteht zum Theil aus feinen oder stärkeren Wurzeln, welche mit einer fast schwarzen Masse umgeben sind. Ein Würfel von 8 C″ Inhalt wog 1770 Gr., sein Volumengewicht ist also = 0,558; nachdem er eine Stunde lang getrocknet worden, wog er noch 1540 Gr.: er hatte also 230 Gr. verloren, welches 18,6$\frac{0}{0}$ beträgt, im Vergleiche aber zum Volumen des Rasentorfes beträgt es 21,5$\frac{0}{0}$, er hat also 10,6$\frac{0}{0}$ mehr Wasser als jener, was von seiner Structur herrührt, da einerseits der feine schwarze Schlamm das Wasser fester zurückhält, andererseits den Durchgang der Luft verhindert.

b) Wärmeerzeugung.

Es wurde mit dem Pechtorfe ganz genau so verfahren wie mit dem Rasentorfe; derselbe brennt weit langsamer an, stösst nur selten eine viel heller leuchtende Flamme als der Rasentorf aus und entwickelt gewöhnlich eine dunkelblaue Flamme, wie Holzkohlen, die Kohlen sintern zu festen Massen zusammen, ohne sich, wie der Rasentorf, zu zerbröckeln, sie müssten also gewiss vortreffliche Dienste als Schmiedekohlen thun und wahrscheinlich auch mit Vortheil auf Hohöfen zu verwenden sein.

Nachdem der Torf eine Stunde und 35 Minuten gebrannt hatte, waren noch ziemlich grosse Kohlen auf dem Roste, die Temperatur des Wassers war auf 40$\frac{1}{2}$° gestiegen, betrug also $\frac{1}{4}$° weniger als bei dem Rasentorfe; nach Verfluss einer halben Stunde waren die letzten Kohlen verbrannt, die Tem-

peratur war nicht um 3°, wie bei dem Rasentorfe, gefallen, sondern war bis auf $41\frac{1}{4}$° gestiegen; es ist also dessen Hitzkraft um ein Bedeutendes stärker bei gleichem Gewichte, welches bei dem verschiedenen Volumen noch mehr in Anschlag kommt. Denn setzen wir, dass sich die Wärmeerzeugungen der beiden Torfarten gleich verhielten, so verhält sich ihr Volumengewicht bei gleichem Grade von Trockenheit wie 1540 : 800 = 1 : 0,519, also fast um das Doppelte; die Wärmeerzeugung des Pechtorfes ist demnach gerade noch einmal so gross wie die des Rasentorfes, und der eigentliche Werth des ersteren noch einmal so gross als der des letzteren.

c) Asche.

3000 Gr. Pechtorf wurden auf ähnliche Weise wie der Rasentorf verbrannt, es blieb eine aus Bröckeln zusammengehäufte rothgelbe Asche zurück, welche 264 Gr. wog, also 8,8 % von dem Torfe beträgt oder 5,8 % mehr als im Rasentorfe. Da sich aber das Volumengewicht des Pechtorfes zu dem des Rasentorfes wie 1540 : 800 verhält, so ist das Verhältniss der Torfasche für die Torfvolumina = 5,07 % : 3 %.

C. Holz.

Unter denselben Umständen, wie mit den Torfarten verfahren worden war, geschah es auch mit bei 60° R. getrocknetem Fichtenholze. Es wurden $7\frac{5}{8}$ Pfd. angebrannt, welche binnen einer Stunde bis auf wenige Kohlen verzehrt waren, dabei hatte das Wasser den höchsten Grad der Temperatur von 47° erreicht; die Temperatur wurde nach einer Stunde Verfluss abermals untersucht, sie betrug noch 45°. Es ergiebt sich daraus, dass mit dem Holze in $\frac{2}{3}$ Zeit eine um 6° höhere Temperatur hervorgebracht werden kann als durch Torf, und dass diese Temperatur auf dieselbe Zeit wie bei Torf um 4° höher erhalten wird. Man kann also den Satz aufstellen: die Wärmeerzeugungskraft der Brennstoffe verhält sich wie die durch sie hervorgebrachte Temperatur bei einer gleichen Menge Wasser, dividirt durch die Verbrennungszeiten. Bezeichnet man die Substanz mit B, die Temperatur mit G und die Verbrennungszeit mit T, so lässt sich das in der Formel ausdrücken $B : B' = \frac{G}{T} : \frac{G'}{T'}$. Wendet man dieses auf das Verhältniss von Holz

und Torf an, so erhält man $H : T = \frac{47}{2} : \frac{41}{3} = 23{,}5 : 13{,}6 = 1{,}0 : 0{,}57$ oder fast 10 : 6. —

Ein Quantität Holz von 6 Pfd. würde also so viel werth sein wie 10 Pf. Torf; setzt man, dass 2 Klafter Holz 3 Klafter Torf dem Gewichte nach betragen und addirt die Verhältnisse, so erhält man das Verhältniss 13 : 8, zieht man von diesem das des Preises ab, so erhält man das Verhältniss des absoluten Werthes. Rechnet man nun die Klafter Holz 6 fl., die Klafter Torf $1\frac{1}{2}$ fl., was = 4 : 1 ist, so erhält man das Verhältniss 9 : 7 = 6 : 4,22.

Die Klafter Torf ist also 4 fl. 13 kr. werth, wenn die Klafter Holz 6 fl. kostet, der Torf ist demnach pr. Klafter um 4,22 — 1,5 = 2 fl. 42 kr. wohlfeiler als Holz. Ist nun die Wärmeerzeugungskraft des Rasentorfes = 6, so ist die des Pechtorfes 800 : 6 = 1544 : x = 11,55, und der Werth der Klafter Pechtorf 10 : 6 = 11,55 : x = 6,93 oder 6 fl. 55 kr.

Zur bequemeren Uebersicht habe ich die Gesammtverhältnisse in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Verhältnisse.	Rasentorf.	Pechtorf.	Holz.
Volumengewicht .	0,293	0,558	
Wassergehalt gleicher Volumina .	0,139	0,216	
Aschenverhältn. bei gleichen Volum.	0,030	0,057	
Wärmeerzeugung bei gleichen Volum.	6	11,55	10
Absoluter Werth .	4 fl. 13 kr.	6 fl. 55 kr.	6 fl.
Gegenwärtiger Preis auf dem Platze .	1 fl. 30 kr.	1 fl. 30 kr.	6 fl.

Bringt man endlich noch das Holzhauerlohn in Anschlag, welches pr. Klafter 30 kr. beträgt, so sieht man, welche grosse Vortheile aus der Torfheizung entspringen, die bei Heizung von Dampfkesseln und bei Branntweinbrennereien von noch grösserer Wichtigkeit werden.

D. Asche.

Die Torfasche muss nach den Lagerungsverhältnissen des Torfes sehr verschieden sein, da sie weniger organischen Ursprungs, wie bei den verschiedenen Holzarten, ist, sondern aus mechanisch zugeflutheten erdigen Theilen entsteht. So fand Regnault (*s. dies. Journ. B. 13, S. 160*) die Torfasche von Vulcaire bei Abbeville aus 0,09 kohlensaurem Kalk und 0,03 Thon bestehend; in dem Chem. Wörterbuche von Klaproth sind als Bestandtheile angegeben: Kalk, Thonerde, Eisen, Kieselerde, phosphorsaurer Kalk und Gips (*S. 450*). Immerhin ist es von einiger Wichtigkeit, die Bestandtheile der Torfasche, in Rücksicht auf deren Anwendbarkeit als Düngungsmittel, kennen zu lernen; die Asche, welche ich zur Untersuchung verwendete, war aus gleichen Theilen Pechtorf und Rasentorf gewonnen worden und stimmte mit der oben gegebenen Beschreibung überein; ihr Volumengewicht war = 0,226.

1000 Gran Asche wurden mit 8 Unzen Wasser ausgekocht, die Lauge roch sehr schwach alkalisch, reagirte vollkommen neutral, war geschmacklos und farblos, während der Nacht hatten sich blättrige Krystallchen gebildet, welche sich wegen der geringen Menge nicht untersuchen liessen; die Lauge, zur Trockne abgedampft, hinterliess 22 Gran weisse glänzende Krystallschuppen.

Dieses Salz wurde mit 500 Gr. Wasser übergossen und zum Kochen erhitzt; es blieben 12 Gr. ungelöst zurück, welche sich wie Gips verhielten. Die wässerige Auflösung wurde mit Weinsteinsäure stark angesäuert und der Ruhe überlassen; während der Nacht hatte sich der Boden des Glases mit deutlichen Weinsteinkrystallen bedeckt, welche 3 Gr. betrugen; rechnet man dazu noch 2 Gr., die in der Flüssigkeit gelöst blieben, so erhält man 5 Gr. Weinstein; das Kali ist an Salz- und Schwefelsäure gebunden, 5 Gr. Weinstein sind ungefähr 2,3 Gr. salz- und schwefelsaures Kali; in der Flüssigkeit wurde noch Kalk gefunden, der an Salzsäure gebunden war und nach Abzug des Kali's und Gipses 7,7 Gr. beträgt.

Der Rückstand der Asche wurde nun mit Salpetersäure, welche mit dem dritten Theile Wasser verdünnt worden war, übergossen, dabei entstand ein schwaches Aufbrausen und Entwickelung von Kohlensäure, welches einen Gehalt von kohlensaurem Kalk anzeigte; hierauf wurde das Gemenge bis zum

Kochen erhitzt, dabei entwickelten sich viele Dämpfe von salpetriger Säure, welche von unverbrannten Kohlentheilchen herrührte, die die Salpetersäure zersetzten. Die Lösung wurde abfiltrirt und der Rückstand so lange mit heissem Wasser ausgesüsst, bis dieses fast geschmacklos ablief; der Rückstand, getrocknet, wog noch 690 Gr. Die Salpetersäure hatte also 288 Gr. ausgezogen. Der Rückstand hatte eine graue Farbe, bestand zum Theile aus feinem Kohlenstaube, aus Glimmerblättchen, Quarzkörnchen und zusammengesinterten rothen Körnchen, die wahrscheinlich Eisenoxyd mit Thonerde waren.

Die salpetersaure Auflösung hatte eine dunkelgelbe Farbe, sie wurde bis auf 2 Unzen Volumen abgeraucht und der Ruhe überlassen; während der Nacht war eine bedeutende Menge Krystalle, welche rhombische Prismen bildeten, angeschossen, diese sind ein eigenthümliches bis jetzt noch nicht näher untersuchtes Doppelsalz von salpetersaurem Eisenoxyd mit schwefelsaurer Thonerde. Als ich das Salz durch Umkrystallisirung zur quantitativen Analyse reinigen wollte, konnte ich keine deutlichen Krystalle erhalten, wahrscheinlich weil es nur aus einer sehr sauren Lösung anschiesst; ich löste es nochmals auf und setzte der Lauge Salpetersäure zu, ich erhielt nun wieder Krystalle, die aber quadratische Prismen darstellten, also wahrscheinlich ein anderes Salz waren; ich hoffe später directe Versuche darüber anzustellen, um die Zusammensetzung des Salzes kennen zu lernen. Weitere Untersuchungen mit der salpetersauren Auflösung durch Neutralisation mit Ammoniak und Zusatz von schwefelsaurer Talkerde gaben geringe Niederschläge, welche die Anwesenheit von Phosphorsäure verriethen. Ausserdem war noch darin enthalten: Gips, salpetersaure Thonerde und Eisenoxyd nebst salpetersaurem Kalk. Die Asche enthält also ungefähr in 1000 Theilen:

Wässerige Auflösung	Salzsauren Kalk		0,0077
	schwefel- u. salzs. Kali		0,0023
	Gips		0,0120
Salpetersaure Auflösung	Thonerde Eisenoxyd Gips	in grosser Menge	0,2880
	Salzsauren Kalk Kohlensauren Kalk Phosphorsauren Kalk	in geringerer Menge	
		Latus	0,3100

	Transport	0,3100
Unlöslicher Rückstand	Kohlige Theile Granitischer Sand (Glimmer, Quarz)	0,6900
		1,0000.

Das Kali ist meines Wissens bei den Analysen der Torfasche immer übersehen worden, und wenn der Gehalt desselben auch sehr gering ist, so ist er doch als Düngungsmittel von Bedeutung. Bei Verwendung des Torfes auf Hoh- und Frischöfen kommt vorzüglich der Phosphorgehalt der Asche in Betracht, denn sollte dieser bedeutend werden, so wäre offenbar der Torf nicht als Feuerungsmittel zu gebrauchen, da selbst ein geringer Gehalt das Eisen kaltbrüchig machen kann, wodurch es zur Bearbeitung von Stabeisen unbrauchbar wird.

Ein Hohofen in unserer Nähe arbeitete schon seit einigen Jahren mit Kohlen und Torfbeschickung, und wenn der Ofen einige Wochen im Gange war und in gehörigem Feuer stand, so konnte der Torfzusatz immer vermehrt werden, so dass in den letzten Wochen der Ofen fast blos mit Torf beschickt wurde, dabei wurde Rasentorf ohne irgend eine vorhergegangene Röstung oder Verkohlung angewendet; man versicherte mir, ganz gutes Eisen erhalten zu haben. Vor einigen Monaten kam der Besitzer jenes Hohofens auf den Gedanken, seinen Ofen blos mit Torf zu beschicken, ich war bei der Anwärmung des Ofens selbst zugegen, man wendete einen sehr schlechten leichten, ja nicht einmal ganz trockenen Rasentorf an. Die Torfkohlen, welche aus dem Schlackenabzuge herausfielen, waren in einem halbflüssigen Zustande, so dass sie sich mit einem Eisen biegen und kneten liessen; nachdem sie erkaltet waren, konnte ich deutlich bemerken, dass sie von aussen mit einem glasartigen Ueberzuge bekleidet waren, wodurch die Verbrennung der inneren Theile der Kohle ganz verhindert wurde, dadurch entstand nun ein ungewöhnlich grosses Haufwerk in dem Ofen; nach viertägiger Anwärmung wurde der Ofen mit Eisen gespeist, man nahm zu der ersten Schmelzung einen viel zu grossen Satz, das Erz rollte in die Form hinab, wurde wahrscheinlich von den halbflüssigen Torfkohlen umschlossen und kam nur theilweise zum Flusse, so dass man vergebliche Versuche mit Abstechen machte, man musste das Feuer wieder abgehen lassen, in dem Ofen fand sich eine halbgeschmolzene mit Kohlen vermengte Masse.

Bei solchen Umständen war freilich kaum ein anderer Erfolg zu erwarten; mir scheint es überhaupt nicht vortheilhaft zu sein, mit Rasentorf zu schmelzen, da er im Verhältnisse zu seinem Volumen eine zu geringe Hitzintensität entwickelt; jedenfalls müsste er wenigstens, wenn man ihn auch nicht geradezu verkohlen wollte, einer Röstung unterworfen werden, wodurch er vollkommen wasserfrei würde. Denn das Wasser hat einen doppelten Nachtheil: 1) dadurch, dass es in Dampf verwandelt wird, entzieht es dem Ofen ungemein viel Hitze, 2) aber verbindet sich nun der Wasserdampf mit der glühenden Kohle zu Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas, und diese Gasarten gehen unverbrannt durch die Gicht fort, dabei geht aber wenigstens der vierte Theil des Kohlenstoffgehaltes vom Torfe verloren, wenn der Wassergehalt desselben nur 15% beträgt.

Anmerkung. Das Phänomen der Ammoniakbildung, welches Hr. Prof. Hünefeld in *dies. Journ. Bd. 16, S. 108* angegeben, hatte ich Gelegenheit, bei diesen Versuchen öfters zu bemerken; sobald sich nämlich die Torfkohlen mit Asche zu bedecken anfangen, so ist ganz deutlich ein ziemlich starker Ammoniakgeruch wahrzunehmen; als ich einen mit Salzsäure angefeuchteten Glasstab über die Kohlen hielt, bildeten sich sogleich weisse Nebel von Salmiak.

CXI.

Ueber die Harze des Torfes.

Von

MULDER.

(Aus einem Schreiben an Hrn. Hess. *Bullet. scient. T. V, p. 111.*)

—— Meine Untersuchungen über die Harze des Torfes verdienen vielleicht Ihre Aufmerksamkeit. Behandelt man den mit Wasser erschöpften Torf mit kochendem Alkohol, so löst man die Harze daraus auf, von denen das eine sich dem Wachse sehr nähert und beim Erkalten niederfällt, während die beiden anderen gelöst bleiben. Das eine der beiden letzteren verbindet sich mit dem Bleioxyde. Ein viertes Harz bleibt im Torfe zurück und kann durch Steinöl ausgezogen werden. Für jetzt wollen wir das elektro-negative Harz A nennen, das in kaltem

Alkohol lösliche B, das in heissem Alkohol lösliche C und endlich das in Steinöl lösliche D. Sie sind folgendermaassen zusammengesetzt.

A.

	Gef.	At.	Ber.
C	57,33	50	57,77
H	7,81	80	7,55
O	13,44	9	13,61
$\dot{P}b$	21,42	1	21,07
	100,00		100,00.

Der Sauerstoff des Bleioxydes beträgt 1,115, also $\frac{1}{9}$ von 13,61. Diess giebt für die Zusammensetzung des Harzes A:

C	73,20
H	9,57
O	17,23.

B.

	Gef.	At.	Ber.
C	77,37	77	77,21
H	10,98	134	10,97
O	11,65	9	11,82

C.

	Gef.	At.	Ber.
C	79,12	104	79,32
H	11,94	188	11,70
O	8,94	9	8,98

D.

	Gef.	At.	Ber.
C	80,77	131	80,60
H	12,15	242	12,15
O	7,08	9	7,25.

Sie sehen, dass die Berechnung mit meinen Analysen vollkommen übereinstimmt. Ziehen wir nun die Zusammensetzung des Harzes A von den übrigen ab, so haben wir:

B $C_{77}H_{134}O_9$
$C_{50}H_{80}O_9$
$C_{27}H_{54} = 9 \times C_3H_6$.

C $C_{104}H_{188}O_9$
$C_{50}H_{80}O_9$
$C_{54}H_{108} = 18 \times C_3H_6$.

$$\begin{array}{rl} D & C_{131} H_{242} O_9 \\ & C_{50} H_{80} O_9 \\ \hline & C_{81} H_{162} = 27 \times C_3 H_6. \end{array}$$

Ich glaube aus diesen Analysen schliessen zu dürfen, dass man in dem elektro-negativen Harze A das Radical $C_5 H_8$ antrifft, aber in einem anderen Verhältnisse als in dem Betulin; ferner, dass die drei anderen neutralen Harze Verbindungen von 1, 2, 3mal 9 Atomen eines Kohlenwasserstoffes $C_3 H_6$ mit dem Harze A bilden.

CXII.

Chemische Untersuchung über die Vegetation.

Von

BOUSSINGAULT.

Dritte Abhandlung.

(Compt. rend. T. VII, p. 1149.)

Das Verhältniss, in welchem die Luft und die Erde bei der Entwickelung des vegetabilischen Lebens zu einander stehen, verdient nicht allein unsere Aufmerksamkeit im Interesse der Physiologie, es ist vielmehr ein Gegenstand, dessen Kenntniss zwei Lebensfragen der wissenschaftlichen Landwirthschaft zu beantworten erlauben wird: die Theorie der Erschöpfung des Bodens durch die Bebauung und das Studium der Wechselwirthschaft *(assolement)*.

Thaer, welcher mehr als irgend Jemand im Stande war, den Umfang der Frage über die Erschöpfung des Bodens einzusehen, suchte dieselbe für die vorzüglichsten Bebauungen *(cultures)* zu lösen. Ich brauche hier nicht seine Methode aus einander zu setzen, da sie sich in seinem bewunderungswürdigen Werke angeführt findet; ich will nur bemerken, dass sich seine Methode auf einen nicht unbestreitbaren Grundsatz stützt, nämlich: dass die Erschöpfung des Bodens mit der Menge der bei der Ernte gewonnenen nährenden Substanz proportional sei.

Nimmt man den von dem berühmten Landwirthe aufgestellten Grundsatz an, so giebt man auch stillschweigend zu, dass alle organische Substanz der Pflanzen aus dem Boden herrühre. Der Boden trägt ohne Zweifel in gewissem Maasse zur Ent-

wickelung der Pflanzen bei, aber man weiss auch, dass die Luft gleichfalls daran Theil nimmt.

Wo man sich eine unbegrenzte Menge von Dünger verschaffen kann, fühlt man nicht die absolute Nothwendigkeit, ein Kreislaufs-System einzuführen; aber in den meisten der landwirthschaftlichen Nutzungen, da, wo man den Dünger nicht von ausserhalb beziehen kann, ist der Vorgang ein ganz anderer; hier muss man ein System befolgen, und die Quantität der Producte, die man jedes Jahr auszuführen im Stande ist, wird durch feste Grenzen beschränkt, die man ungestraft nicht überschreitet. Um dem Boden seine normale Fruchtbarkeit zu erhalten, muss man ihm periodisch, nach jeder Erntenfolge, eine gleiche Quantität Dünger zuführen. Betrachtet man diese Bedingung vom chemischen Gesichtspuncte aus, so kann man sagen, dass die Producte, welche man, ohne der Fruchtbarkeit des Landes zu schaden, ausführen darf, durch die in der Ernte erhaltene organische Substanz dargestellt werden, nachdem man die organische Substanz, die sich im Dünger fand, davon abgezogen hat. Diese letztere muss unter der einen oder der anderen Form in den Boden zurückkehren, um ihn von Neuem zu befruchten; es ist ein Capital, welches man der Erde anvertraut und dessen Zinsen durch den verkäuflichen Ertrag der Nutzung dargestellt wurden.

In dieser Abhandlung suche ich zu beweisen, dass die ergiebigste Wechselwirthschaft die ist, welche die grösste Menge von Elementarstoffen aus der Luft aufnimmt; und gerade die Quantität zu kennen, ist von Wichtigkeit, um den Werth der verschiedenen Wechselculturen beurtheilen zu können.

In einer Reihe von Untersuchungen habe ich gezeigt, wie die Elementaranalyse, passend angewendet, Fragen aufzuwerfen und zu lösen im Stande ist, welche zu den schwierigsten der Physiologie gehören.

In der gegenwärtigen Arbeit will ich den relativen Werth der verschiedenen Wechselwirthschaften mit Hülfe der Analyse untersuchen. Mit einem Worte, ich will für einen bestimmten Boden und ein bestimmtes Klima die Beziehung vergleichen, welche zwischen den Elementarstoffen, die in einer Erntefolge enthalten sind, und denen stattfindet, die sich im Dünger befinden und verzehrt werden, um jene hervorzubringen; oder an-

ders ausgedrückt, ich suche durch die Analyse die Menge der organischen Substanzen aufzufinden, welche durch dieses oder jenes Kreislaufssystem aus der Luft aufgenommen werden.

Auf einem gut bewirthschafteten Landgute, auf dem man seit sehr langer Zeit einem guten Bebauungssysteme folgt, ist man ohne Zweifel im Stande, die nothwendigen Thatsachen zu sammeln, um diese Berechnung zu unternehmen. Es reicht in der That hin, mit gehöriger Genauigkeit den Ertrag und den verbrauchten Dünger zu kennen.

Ich habe mir Kenntniss von den Producten des Bodens auf unserem Gute verschafft, indem ich den Hectare als Einheit für die Oberfläche annahm; das Product ist fast immer zehn Jahre lang gewonnen worden. Der angewendete Dünger ist der zur Hälfte verbrauchte Mist von dem Gute. Als Volumeneinheit ist ein Maass angenommen, dessen Gewicht durch vielfache Wägungen zu 1818 Kilogrm. gefunden worden war.

Dieser Dünger enthält die organische Substanz, welche aufgenommen werden muss, indem sie zum Theil in die vegetabilischen Producte der Ernte übergeht. Ich sage zum Theil, denn ich bin weit davon entfernt, zu glauben, dass die ganze Menge der Substanz nothwendig in die Zusammensetzung der Pflanzen übergehe, welche während der Dauer des Fruchtwechsels wachsen. Es ist kein Zweifel, dass nicht ein Theil des Düngers für die Vegetation verloren gehe, indem er sich theils freiwillig zersetzt, theils durch das Wasser entfernt wird. Ausserdem ist es gewiss, dass ein grosser Theil lange Zeit in dem Boden im Zustande der Unthätigkeit verbleibt und erst seine befruchtende Wirkung nach längerem oder kürzerem Zeitraume auf den Boden ausübt; eben so wird es vorkommen, dass ein Theil des Düngers, welcher lange Zeit schon auf den Acker gebracht ist, zusammen mit dem einwirkt, welcher frisch hinzugeführt worden.

Es steht indessen fest, dass die angegebene Menge Dünger unumgänglich nöthig sei, um den mittleren Ertrag unserer Ernten zu erhalten. Endlich weiss man, dass nach dem Ablaufe der Wechselwirthschaft die Ernten diesen Dünger aufgezehrt haben und die Erde nicht mehr einen ergiebigen Anbau gestatten würde, wollte man dieselbe verlängern, ohne eine neue Menge Dünger hinzuzuführen.

Um die Discussion beginnen zu können, fehlte noch die Elementarzusammensetzung des Düngers und der geernteten Producte. Ich habe dieser Arbeit den grössten Theil des verflossenen Jahres gewidmet. Die Samen, das Stroh, die Wurzeln und Knollen wurden mit der grössten Sorgfalt analysirt; eine jede dieser Substanzen wurde wenigstens 4 Analysen unterworfen. Bevor sie untersucht wurden, waren die Stoffe alle im luftleeren Raume bei 110° lange Zeit getrocknet worden. Die Resultate der Analyse habe ich in einer Tabelle zusammengestellt.

Sucht man nun mit Hülfe dieser analytischen Thatsachen und der landwirthschaftlichen Ergebnisse die Beziehungen, welche zwischen der im Dünger in die Erde gebrachten organischen Substanz und der durch die Ernte daraus gewonnenen bestehen, so gelangt man zu Schlüssen, welche nicht ohne Interesse sind.

In einem Fruchtwechsel von 5 Jahren haben wir folgenden Wechsel:

Kartoffeln oder gedüngte Runkelrüben; Weizen; Klee; Weizen; Hafer. Man findet, dass in dem auf einem Hectare verbrauchten Dünger 2793 Kilogrm. Kohlenstoff enthalten sind. Die auf Kosten dieses Düngers hervorgebrachte Ernte enthält 8383 Kilogr. Kohlenstoff. Der Kohlenstoff, welcher durch Kohlensäure aus der Luft den Pflanzen zugeführt ist, beträgt daher wenigstens 5400 Kilogr. Bei derselben Wirthschaft beträgt der im Dünger enthaltene Stickstoff 157 Kilogr., während derselbe Stoff in der Ernte bis auf 251 Kilogr. angewachsen ist. Die atmosphärische Luft würde daher 94 Kilogr. Stickstoff geliefert haben.

Bei einem anderen sehr ergiebigen Fruchtwechsel, welcher aber aus klimatischen Ursachen verlassen worden war, zeigte sich die aus der atmosphärischen Luft gewonnene organische Materie noch in viel bedeutenderem Maasse. Der Kohlenstoff, welchen die Ernte enthielt, überstieg den des Düngers um 7600 Kilogr. und der Stickstoff um 163 Kilogr. Der dreijährige Fruchtwechsel mit gedüngter Brache, welchen man früher anwandte, welcher aber jetzt fast gänzlich im Elsass verschwunden ist, gab, was den Stickstoff betrifft, bei weitem nicht so genügende Resultate. Indem diese Wirthschaft unter ganz glei-

chen Zeitumständen geführt wurde wie die vorige, so betrug die aus der Luft genommene Kohlenstoffmenge nur 4358 Kilogr. und die Stickstoffmenge nur 17 Kilogr. Ich will im Allgemeinen bemerken, dass immer, wenn keine Cerealien mit angebaut werden, die Stickstoffmenge viel geringer ist.

Die Erdäpfel (*Helianth. tuberos.*) sind von allen Pflanzen, die ich prüfen konnte, diejenige, welche am meisten aus der Atmosphäre aufnimmt; es ist diess also offenbar diejenige Bebauung, welche mit dem wenigsten Dünger den meisten Nahrungsstoff liefert. Diesem Umstande müssen wir es ohne Zweifel zuschreiben, dass der Anbau dieser Pflanzen in den letzten 30 Jahren so zugenommen hat. Aus der Tabelle, welche diese Abhandlung begleitet, kann man ersehen, dass der in 2 Jahren aus der Luft aufgenommene Kohlenstoff immer für eine Oberfläche von einem Hectare sich bis auf 13237 Kilogr. belief, und dass der im Dünger enthaltene Stickstoffgehalt fast verdoppelt ist. Es ist wahr, dass ein sehr grosser Theil der Substanz der Erdäpfel in den holzigen Stengeln besteht, deren Anwendung nur von geringer Bedeutung ist; wenn man aber dahin gelangt, wie einige Versuche hoffen lassen, diese Stengel alsbald in Dünger umzuwandeln, so wird der Anbau der Erdäpfel noch viel erheblicheren Nutzen gewähren.

Die hauptsächlichsten Resultate meiner Arbeit zeigen sehr klar, dass die Wechselwirthschaften, welche man in der Praxis für die ergiebigsten hielt, genau die sind, welche die grösste Menge von Stoffen aus der Luft aufnehmen; die Elementaranalyse kann ganz sicher dazu dienen, diese Menge für einen bestimmten Boden und ein bestimmtes Klima anzugeben.

Vergleicht man die Zusammensetzung der geernteten Substanzen, so findet man eine sehr unerwartete Thatsache, welche ich nicht zu erklären vermag; die meisten der als Nahrungsmittel gebrauchten Substanzen nämlich zeigen genau dieselbe Zusammensetzung, während ihre Eigenschaften, ihr Geschmack so sehr von einander abweichen.

Die Zusammensetzung der meisten dieser Körper kann nicht durch Wasser und Kohlenstoff dargestellt werden; fast immer findet man einen geringen Ueberschuss an Wasserstoff, welcher fast $\frac{1}{2}$ p.C. erreicht. In manchen Fällen steigt er bis auf 1—2$\frac{1}{0}$. Die Vorsichtsmaassregeln, welche ich ergriffen habe, um vor

dem hygrometrischen Einflusse der Luft sicher zu sein, berechtigen mich, dieses Resultat nicht auf einen Fehler in der Analyse zu schieben.

Die Abhandlungen, welche ich in diesem Jahre (1838) der Academie überreicht habe, scheinen mir ein gewisses Interesse für die Physiologie zu haben. In der einen habe ich nachgewiesen, dass *während der Vegetation Stickstoff aus der Luft aufgenommen wird*, in der anderen, *dass während der Vegetation das Wasser zersetzt wird.* Ganz neuerlich ist diese Wasserzersetzung durch M. Edwards und Colin auf einem von dem meinigen ganz verschiedenen Wege nachgewiesen worden *).

*) S. d. J. Bd. XVI, p. 431.

Zusammensetzung der geernteten Producte, bei 110° C. im luftleeren Raume getrocknet.

Substanzen.	Mit der Asche zusammen.							Bei abgezogener Asche.			
	Trockne Subst.	Wasser.	Kohlenst.	Wasserst.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Asche.	Kohlenst.	Wasserst.	Sauerstoff.	Stst.
Weizen	0,855	0,145	46,1	05,8	43,3	02,3	02,4	47,2	06,0	44,4	02,4
Roggen	0,834	0,166	46,2	05,6	44,2	01,7	02,3	47,3	05,7	45,3	01,7
Hafer	0,792	0,208	50,7	06,4	36,7	02,2	04,0	52,9	06,6	38,2	02,3
Weizenstroh	0,740	0,260	48,4	05,3	38,9	00,4	07,0	52,1	05,7	41,8	00,4
Roggenstroh	0,813	0,187	49,9	05,6	40,6	00,3	03,6	51,8	05,8	42,1	00,3
Haferstroh	0,713	0,287	50,1	05,4	39,0	00,4	05,1	52,8	05,7	41,1	00,4
Kartoffeln	0,241	0,759	44,0	05,8	44,7	01,5	04,0	45,9	06,1	46,4	01,6
Runkelrüben	0,122	0,878	42,8	05,8	43,4	01,7	06,3	45,7	06,2	46,3	01,8
Steckrüben	0,075	0,925	42,9	05,5	42,3	01,7	07,6	46,3	06,2	45,9	01,8
Erdäpfel (*Hel. tub.*)	0,208	0,792	43,3	05,8	43,3	01,6	06,0	46,0	06,2	46,1	01,7
Gelbe Erbsen	0,914	0,086	46,5	06,2	40,0	04,2	03,1	48,0	06,4	41,3	04,3
Erbsenstroh	0,882	0,118	45,8	05,0	35,6	02,3	11,3	51,5	05,6	40,3	02,6
Rother Klee	0,790	0,210	47,4	05,0	37,8	02,1	07,7	51,3	05,4	41,1	02,2
Erdäpfelstengel	0,871	0,129	45,7	05,4	45,7	00,4	02,8	47,0	05,6	47,0	00,4
Dünger (im Mittel)	0,204	0,796	33,8	04,0	23,6	01,9	36,7				

Mittlerer Ertrag aus einem Hectare.

Geerntete Substanzen.	Kilogrm.	Hectoliter.
Kartoffeln (gedüngt)	12800	
Weizen, nach den Kartoffeln . .		17
Weizen, nach Runkelrüben . . .		15
Weizen, nach Klee		21
Das Korn verhält sich zum Stroh wie 44 : 100		
Rother Klee (trocken)	5100	
Steckrüben (geschält)	18000	
Hafer (Ende des Fruchtwechsels) .		32
Haferstroh (— — —) . .	1800	
Runkelrüben (gedüngt)	26300	
Roggen (ungewiss)		23
Stroh des Roggens = 45 : 100 .		
Gelbe Erbsen		14,2
Erbsenstroh	2790	
Erdäpfel	26440	
Erdäpfelstengel (trocken) . . .	1410	

CXIII.

Ueber das Schlämmen der Ackererde.

Von

Dr. FRANZ SCHULZE zu Eldena.

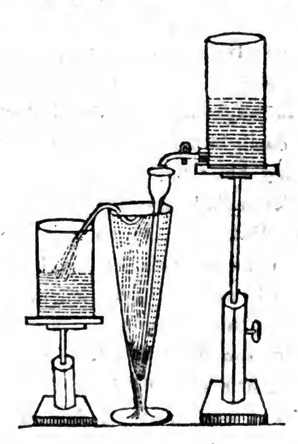
Bei der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Ackererden spielt die genaue Bestimmung des Verhältnisses der abschlämmbaren Bestandtheile zu den sandartigen nicht abschlämmbaren eine um so wichtigere Rolle, je mehr die auf jenes Verhältniss begründete Classification der Bodenarten Anerkennung gefunden hat; ob mit Recht? wollen wir an einem anderen Orte prüfen. Wichtig und in mancher Beziehung wesentlich ist die Kenntniss jenes Verhältnisses bei einer zu untersuchenden Ackererde allerdings, und daher eine solche Methode der Untersuchung, die das genaueste und von der Geschicklichkeit bei ihrer Ausführung mindest abhängige Resultat

liefert, wünschenswerth. Ohne mich auf eine Kritik der gewöhnlich angewandten Methoden einzulassen, will ich hier diejenige mittheilen, deren ich mich seit länger als einem Jahre bediene, und die beizubehalten ich nicht allein durch die genauen Resultate, die ich erhielt, sondern besonders auch durch die freudige Bereitwilligkeit, womit sie meine Zuhörer ausführten, veranlasst wurde.

Von der im Wasserbade getrockneten Erde, die schon vorher durch Sieben von gröberen Steinen und Fasern befreit war, werden etwa 10 Grm. abgewogen und in einem kleinen Kolben mit der ungefähr vierfachen Menge Wasser 10 Minuten lang gekocht, wodurch die an den gröberen und feineren Sandtheilchen fest ädhärirenden abschlämmbaren Substanzen besser als durch ein anderes mechanisches Mittel losgerissen werden. Hierauf wird der Inhalt des Kolbens in ein Gefäss von der Form der Champagnergläser, nur um einige Zoll höher als diese, geschüttet, wobei man, um die an der Wand des Kolbens haften bleibenden Sandtheilchen rasch herauszuspülen, sich folgender Methode bedienen kann.

Indem man den Kolben gegen das Innere des Champagnerglases geneigt hält, wendet man den Wasserstrahl aus einer Spritzflasche mit rechtwinklig gebogener Spitze in der Weise bis auf den Grund des Kolbens, dass, während man diesen langsam um seine Achse dreht, das an seinem Innern herabrinnende Wasser alle zurückgebliebenen Erdetheile rasch herauswäscht.





Wenn Alles in das Glas hineingespült ist, senkt man in dieses einen Glastrichter von solcher Länge, dass, wenn er mit der Spitze auf dem Grunde des Glases aufsteht, der obere Theil um 1—2 Zoll über den Glasrand hervorragt. Während des Einsenkens hat man auf beliebige Weise dafür Sorge zu tragen, dass die untere Oeffnung sich nicht verstopft, was z. B. verhütet wird, wenn er vorher mit Wasser gefüllt war, welches aus der unteren Oeffnung, die etwa doppelt so weit sein muss wie die einer gewöhnlichen Spritzflasche, herausfliessend, die Erdetheile vor sich wegdrängt. Noch besser ist wohl die Anordnung, dass schon vorher, ehe die Erde in das Schlammgefäss eingebracht wurde, der Trichter sich in demselben befand, und Wasser, womit er durch den Hahn eines daneben stehenden Wassergefässes schwach gespeist wird, ausfliesst, während die Erde hinzukommt. — Damit der Trichter nicht unmittelbar auf dem Grunde des Schlämmglases aufstehe, sondern mit der Spitze etwa $\frac{1}{4}''$ davon entfernt bleibe, kann man ihn in geeigneter Weise an den Hahn des daneben stehenden Gefässes mittelst eines Fadens oder Drahtes anhängen. Durch angepasste Stellung des Hahnes lässt man nun, wenn die Erde in dem Schlämmglase befindlich, ferner Wasser in den Trichter fliessen, welches, indem es unten ausströmt, die Erde beständig und regelmässig aufwühlt, dadurch ein fortwährendes Auswaschen der sandigen und ein Emporsteigen der leicht suspendirbaren Theilchen veranlasst. Diese, durch das Wasser in dem Schlämmgefässe bis zum Rande gehoben, werden von hier mittelst eines capillaren Hebers, der, zuvor inwendig mit Wasser benetzt, von selbst sich ansaugt, in ein daneben stehendes Gefäss geleitet. Der aufsaugende Theil des Hebers muss nach oben umgebogen sein, damit in dem Wasser keine Strömung von unten nach seiner Oeffnung hin erfolgen könne. — Es hält nicht schwer, in jedem besonderen Falle durch rascheres und langsameres Zufliessenlassen des Wassers die Operation, die, einmal richtig in Gang gesetzt, ohne ferneres Zuthun bis zu Ende sich selbst überlassen werden kann, richtig zu leiten, wobei man die Beobachtung der fallenden Bewegung der selbst feinsten Sandtheile, die man nur bis über die Mitte des Glases, nicht bis zur Nähe des oberen Randes, bemerken darf, zu Hülfe nehmen kann. — So wie das Wasser aus dem Heber hell abzufliessen beginnt und in dem

oberen Theile des Schlämmgefässes keine trüben Thonwolken, sondern nur einzelne unvermeidlich mit emporgehobene äusserst feine sandige Partikelchen bemerkt werden, verschliesst man den Wasserhahn, nimmt den Trichter aus dem Glase und lässt das Schlämmglas ruhig stehen, bis Alles sich abgesetzt; worauf das Wasser abgegossen und der Bodensatz mit Hülfe einer Spritzflasche, deren Spitze rechtwinklig gebogen ist, in ein kleines tarirtes Becherglas gespült wird. Dieses erwärmt man nun im Wasserbade, bis sein Inhalt gänzlich ausgetrocknet ist, und erhält dann durch Abwägung, ohne dass eine Filtration nöthig war, so genau die Quantität der gröberen und feinsten sandartigen Bestandtheile der Ackererde, wie sie wohl überhaupt nur bestimmbar ist. — Bei einzelnen Bodenarten, solchen nämlich, die sich durch einen Gehalt an so feinem Sande auszeichnen, dass die einzelnen Theilchen nicht grösser als die grösseren Körnchen der Kartoffelstärke, und wodurch gerade ein ausgezeichnet schönes Verhältniss für die physikalischen Eigenschaften des Bodens bedingt ist, hielt ich es für nöthig, das zuerst bei einem rascheren Gange der Operation Abgeschlämmte zum zweiten Male bei langsamerem Zuflusse des Wassers zu schlämmen und so jenen feinsten Sand besonders abzuscheiden, was mir auch stets sicher gelang. — Schliesslich erlaube ich mir noch die Anfrage an Techniker: ob nicht nach einem ähnlichen wie dem oben mitgetheilten Principe sich das Schlämmen zu technischem Behufe, wenigstens in den Fällen, wo man nicht das Abgeschlämmte, sondern den Rückstand haben will, zweckmässig ausführen liesse?

CXIV.

Vorläufige Notiz über ein neues Zersetzungsproduct des Indigo durch Salpetersäure.

Von

J. FRITSCHE.

(Bullet. scient. T. V, p. 159.)

Ein eigenthümlicher aromatischer Geruch, welchen ich bei Darstellung der Indigosalpetersäure wahrnahm, liess mich vermuthen, dass ausser den bekannten Producten, welche durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Indigo entstehen, noch eine flüchtige

Substanz sich bilde. Ich nahm daher den Process in einem Destillationsapparate vor, und erhielt so zugleich mit dem übergehenden Wasser den Körper, welchen ich hier vorzulegen die Ehre habe. Es besitzt derselbe die Eigenschaften der ätherischen Oele, zeichnet sich aber dadurch aus, dass er bei der gewöhnlichen Temperatur fest ist; ich erhielt ihn in nadelförmigen Krystallen von schön schwefelgelber Farbe, als ich die ihn enthaltenden Dämpfe in einen grossen mit einem Gemenge von Eis und Wasser umgebenen Kolben leitete, an dessen Wände sich die Krystalle anlegten, während das Wasser auf den Boden abfloss. Bei einer etwas erhöhten Temperatur schmilzt dieser Körper — dem ich erst einen Namen geben will, wenn ich genauere Untersuchungen über ihn mittheilen kann — zu einer klaren gelben Flüssigkeit, und bei noch höherer Temperatur verflüchtigt er sich ohne Rückstand und ohne zersetzt zu werden; er besitzt einen aromatischen Geruch und einen süsslich-aromatischen Geschmack, ist in Wasser, besonders in erwärmtem, in nicht unbedeutender Menge löslich und bildet damit eine gelbe Auflösung, welche das Lackmuspapier röthet. Seinem Verhalten zum Kali zufolge besitzt der neue Körper die Eigenschaften einer Säure, denn wenn man ihn mit einer kleinen Menge concentrirter Kalilauge zusammenbringt, so löst er sich zuerst darin mit dunkelgelber Farbe auf, sehr bald aber erstarrt dann das Ganze zu einem Brei von mikroskopischen orangefarbenen Krystallen; diese sind in Wasser sehr leicht löslich, schiessen beim Verdampfen desselben unverändert wieder an und zeigen, wenigstens in einer dünnen Schicht, durch Verdampfen der Lösung auf einer Glasplatte erhalten, einen Dichroismus, indem sie nur bei durchfallendem Lichte orangefarben, bei auffallendem dagegen blaugrün erscheinen. In Ammoniak löst sich der neue Körper zwar ebenfalls mit gelber Farbe auf, beim Verdampfen dieser Flüssigkeit aber bildet sich kein krystallinisches Product. Andere Reactionen habe ich noch nicht angestellt.

Die Menge der neuen Substanz ist sehr gering und betrug auf mehrere Unzen Indigo nur einige Grane.

CXV.

Ueber die künstliche Bereitung des braunen Catechu's.

Von

H. REINSCH.

Seit einiger Zeit wird der Catechu in der Färberei zur Verfertigung einer sehr schönen, ächten, dauerhaften, braunen Farbe benutzt, welche früher durch Krapp und später auch einmal durch Schwefelarsenikkalium und Blei dargestellt wurde. — Die Farbe mit Catechu wird auf die Weise dargestellt, dass man denselben mit einem Zusatze von schwefelsaurem Manganoxydul in kochendem Wasser auflöst; die baumwollenen Garne werden erst in Bleiessig gebeizt, hierauf durch Kalkwasser gezogen, dann in einer Flotte von zweifach chromsaurem Kali und zuletzt in der erwähnten Catechulösung umgezogen.

Der schnelle Aufschwung dieser Farbe scheint die alten Catechuvorräthe bald aufgebraucht zu haben, so dass der Preis des schönen braunen Catechu's von 30 fl. auf 60 fl. pr. Ctr. stieg. Neben diesem braunen Catechu kommt auch noch ein gelber Catechu im Handel vor, der in der Regel aus zollgrossen, fast würfelförmigen Stücken besteht, und von dem früher der Ctr. mit 22 fl., jetzt mit 26 fl. berechnet wird. Trotz des hohen Preises des braunen Catechu's wurde dieser doch von den Färbern dem gelben vorgezogen, da sie behaupteten, der braune gebe eine weit schönere und fast doppelt so viel Farbe. Nun stellt sich aber sonderbarer Weise heraus, dass der braune Catechu nur aus dem gelben bereitet worden sei, und der verachtete gelbe wird bald zu denselben Preisen, wie jener, notirt werden. Es wäre wohl der Mühe werth, zu versuchen, in wie fern sich die Färbekraft des gelben zu der des braunen Catechu's verhielte. Einiger Grund scheint allerdings darin zu liegen, dass des braune Pigment erst durch die Zubereitung des gelben Catechu's entwickelt werde, da bekanntlich die Catechusäure durch Einwirkung von Luft und Wärme in die Japonsäure übergeht (s. *Berzelius Lehrb. Bd. 6, S. 256*). Die Bereitung des braunen Catechu's aus dem gelben ist ganz einfach; man schmilzt den gelben Catechu bei ganz schwachem Feuer und setzt auf je 100 Pfd. 1 Pfd. feingeriebenes zweifach-chromsaures Kali zu; dabei giebt dieses wahrscheinlich etwas

Sauerstoff an den Catechu ab; der geschmolzene Catechu wird hierauf in hölzerne Gefässe ausgegossen; er bildet nach dem Erkalten eine dichte schwarzbraune Masse, welche flachmuschligen Bruch besitzt und bei feuchter Luft etwas klebrig wird, er hat einen stark zusammenziehenden Geschmack und scheint mir weniger den süsslichen Nachgeschmack wie der gelbe Catechu zu besitzen. Wenn man den gelben Catechu für sich schmilzt, erhält man eine braune Masse, die von dem anderen, mit chromsaurem Kali bereiteten, nicht zu unterscheiden ist; es ist mir daher wahrscheinlich, dass der Zusatz dieses Salzes ganz überflüssig sei.

Der aus der Levante bezogene braune Catechu unterscheidet sich von dem gelben wahrscheinlich nur durch die verschiedene Bereitung. Das beste Kennzeichen für die Güte des Catechu's wird immer die Auflöslichkeit im Weingeist bleiben, wobei nicht über $\frac{1}{12}$ seines Gewichtes unlöslicher Rückstand bleiben darf. Die Vermischung mit chromsaurem Kali würde sich leicht durch Einäscherung und Auflösung der Asche in Salpetersäure erkennen lassen. Zu medicinischem Gebrauche wird der ausgesuchte gelbe Catechu den Vorzug verdienen, da nicht der Farbstoff, sondern die Gerbsäure die Wirkung des Catechu's bestimmt.

CXVI.

Analyse des Blutserums eines Diabetischen.

In einem früheren Bande des Journals *(XI, p. 461)* sind die Angaben zusammengestellt worden, nach denen in dem diabetischen Blute Harnzucker enthalten sein sollte. O. Rees hat neulich eine Analyse mit dem Blutserum eines Diabetischen angestellt, und in demselben Zucker, und was noch mehr Interesse verdient, Harnstoff in grosser Menge aufgefunden. Nach seiner Analyse bestand dasselbe aus:

Wasser	908,50
Eiweiss	80,35
Fett	0,95
Harnzucker	1,80
Thier. Extractivstoff. Harnstoff	2,20
Eiweiss-Natron	0,80
Chloralkali und andere Salze	4,40
Verlust	1,00
	1000,00.

CXVII.

Neues Brennmaterial.

In der Gesellschaft der Civilingenieure vom 5. Febr. zeigte Hr. G. C. W. Williams Proben von Torf im ersten Zustande bis zu seiner letzten Vollendung vor, wo er zu einer harten steinkohlenähnlichen Masse zusammengepresst ist. Zugleich legte er sein neues Harzbrennmaterial vor, welches aus Harz und Torfcoaks zusammengesetzt ist. Wegen des geringen Raumes, den dasselbe einnimmt, ist es vortheilhaft auf Reisen anzuwenden. Man mengt das neue Material mit Steinkohlen, und hat dadurch, dass man bald mehr, bald weniger davon zusetzt, die Dampferzeugung in den Kesseln so in seiner Gewalt, dass man dieselbe ganz regelmässig kann fortschreiten lassen und sie mit eben der Leichtigkeit beliebig vermehren und vermindern kann. Auf 20 Ctr. Steinkohlen nimmt man 2½ Ctr. Harzkohlen, und diese Mischung ist 27 Ctr. Steinkohlen äquivalent. Die Tonne der Harzkohle kostet 35—40 Schilling.

(*Athenaeum 1839, 16. Febr.*)

CXVIII.

Ueber die Zusammensetzung der Harze.

(Aus einem Briefe vom Prof. Johnston an Phillips. Phil. Mag. Decbr. 1838.)

Ich habe einige Harze analysirt, und es scheint mir, dass sie alle durch eine Modification der Formel $C_{40}H_{32}$, also die des Terpentinöls, repräsentirt werden können, so dass der Kohlenstoff constant und der Wasserstoff wechselnd ist. Die drei bis jetzt analysirten Harze unterstützen diese Ansicht.

Colophon $\begin{cases} C_{40}H_{32}O_4 & \text{Rose,} \\ C_{40}H_{30}O_4 & \text{Liebig und Laurent,} \end{cases}$

Krystallisirtes Elemi $C_{40}H_{32}O_2$ Rose,

Krystallisirtes Anime $C_{40}H_{33}O$ Laurent.

Ich habe verschiedene andere Harze analysirt mit folgenden Resultaten:

Middletonit	$C_{40}H_{22}O_2$
Gummigutt	$C_{40}H_{24}O_8$?
Guyaquillit	$C_{40}H_{26}O_6$

Anime (*E. India animi*) Copal B	$C_{40}H_{31}O_3$
Harz von Highgate	$C_{40}H_{32}O$
Mastix Copal A	$C_{40}H_{32}O_4$.

Der schwerlösliche Theil des Copals ist B. Der leicht auflösliche Theil ist dasselbe wie der leicht lösliche Theil des Mastix. Die kleine Menge schwerlösliches Harz aus letzterem unterscheidet sich vom Copal B wenigstens in den Eigenschaften.

Berengelit $C_{40}H_{31}O_8$
Allgem. Formel $= C_{40}H_{32} \pm xOy$.

Das zuletzt genannte Harz soll häufig in einer Art von Erdharzsee zu St. Juan de Berengela in Südamerika vorkommen. Ueberraschend ist die Analogie zwischen dem Harze von Highgate und Laurent's Anime, sie sind wahrscheinlich gleich. Ich habe kein Anime von dieser Zusammensetzung erhalten können, es scheinen verschiedene Harze unter diesem Namen vorzukommen.

CXIX.

Schmelzung von Platin.

Prof. Hare von Philadelphia zeigte der zu Newcastle im Jahre 1838 gehaltenen Versammlung der brittischen Naturforscher an, dass es ihm gelungen sei, durch Verbesserung seiner Methode, das Platin durch Hülfe der Elektricität zu schmelzen, 25 Unzen dieses Metalles so vollkommen in Fluss zu bringen, dass, da das Gefäss zu klein war, etwa 2 Unzen über die Ränder desselben ausflossen und nur ein König von 23 Unzen zurückblieb. Er hält es für ausführbar, noch viel grössere Massen von Platin auf diese Weise zu schmelzen. Die Erfindung der angewandten Methode nimmt Hr. Maugham in Anspruch, indem er erklärt, dass der benutzte Apparat von ihm construirt und von Hrn. Hare gekauft worden sei.

(*Bibl. univ. Octbr. 1838.*)

CXX.

Wirkung des Meer- und Flusswassers auf das Eisen.

Von

MALLET und E. DAVY.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung der chemischen Section der brittischen Versammlung der Naturforscher unternommen und bietet einige praktisch wichtige Resultate dar. Reines Wasser und Sauerstoff verhalten sich einzeln indifferent gegen das Eisen und greifen es nur gemeinschaftlich an. Je grösser die Menge des unverbundenen oder eingemengten Kohlenstoffes ist, welchen das Gusseisen enthält, desto rascher erfolgt die Einwirkung der genannten Agentien auf dasselbe, so dass das weiche schottische und irländische Gusseisen angewandt werden kann, um das graue oder brüchige Roheisen gegen jeden Angriff zu schützen. Was die Schützung des Eisens durch elektro-chemische Mittel anlangt, so hat das Zink nur eine vorübergehende schützende Kraft, das Zinkoxyd wird auf die Oberfläche des Eisens übergeführt und der nützliche Effect hört auf. Das von Hartley vorgeschlagene Messing schützt das Eisen nicht, im Gegentheile haben die aus den Docks von Liverpool genommenen Probestücke gezeigt, dass die Corrosion dadurch beschleunigt worden war. *(Bibl. univ. Octbr. 1838.)*

CXXI.

Entdeckung eines neuen Metalles.

(Aus einem Schreiben des Hrn. v. Berzelius an Hrn. Pelouze.)
(Compt. rend. T. VIII, p. 356.)

Hr. v. Berzelius theilt Hrn. Pelouze mit, dass Hr. Mosander von Neuem den Cerit von Bastnäs untersucht, das Mineral, in welchem vor 36 Jahren das Cerium entdeckt worden war, und darin ein neues Metall aufgefunden hat.

Das auf gewöhnlichem Wege aus dem Cerit ausgezogene Ceroxyd enthält fast 2 Fünftel an Gewicht von dem neuen Metalloxyde, welches nur wenig die Eigenschaften des Ceriums verändert und sich so zu sagen darin versteckt hält. Dieser Umstand veranlasste Hrn. Mosander, dem neuen Metalle den

Namen *Lantan* zu ertheilen. Man stellt es dar, wenn man das Gemisch von salpetersaurem Ceroxyd und salpetersaurem Lantanoxyd glüht. Das Ceroxyd verliert dadurch seine Löslichkeit in schwachen Säuren, und das Lantanoxyd, welches eine sehr starke Basis ist, kann durch Salpetersäure ausgezogen werden, welche mit 100 Theilen Wasser verdünnt ist.

Das Lantanoxyd wird durch Kalium nicht reducirt; dieses scheidet jedoch aus dem Lantanchlorür ein graues metallisches Pulver aus, welches sich im Wasser unter Wasserstoffentwickelung oxydirt und sich dabei in ein weisses Hydrat umwandelt.

Das Schwefellantan kann dargestellt werden, wenn man das Oxyd in Schwefelkohlenstoffdämpfen stark erhitzt. Es ist hellgelb, zersetzt das Wasser unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und geht in Hydrat über.

Das Lantanoxyd besitzt eine ziegelrothe Farbe, welche nicht durch die Gegenwart von Ceroxyd bedingt zu sein scheint. In kochendem Wasser verwandelt es sich in ein weisses Hydrat, welches geröthetes Lackmuspapier bläut. Es wird sehr schnell, selbst von sehr verdünnten Säuren, aufgelöst; im Ueberschusse angewendet, bildet es basische Salze.

Diese Salze besitzen einen zusammenziehenden Geschmack, ohne irgend eine süsse Beimischung. Ihre Krystalle sind gewöhnlich rosa gefärbt. Das schwefelsaure Kali fällt sie nur, wenn sie mit Ceriumsalzen gemengt sind.

Mit einer Auflösung von Salmiak in Berührung, löst sich das Oxyd, indem es das Ammoniak nach und nach austreibt.

Das Atomgewicht des Lantans ist leichter als das, welches bisher dem Cerium beigelegt worden war, das heisst, dem Gemenge dieser beiden Metalle.

Hr. v. Berzelius hat die Versuche des Hrn. Mosander wiederholt und constatirt.

CXXII.
Literarische Nachweisungen.

Polytechnisches Journal. 1. Februarheft. 1839. Dasselbe. 2. Februarheft.

Behandlung der rohen Seide beim Entschälen und Bleichen. Von Jähkel.

Verhandlungen des Vereines zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1838. Novbr. u. Decbr.

Beschreibung und Abbildung eines englischen Glasschmelzofens für Steinkohlen. Von Wedding.

Annalen d. Physik u. Chemie. Von Poggend. 1839. No. 1

Methode zur Untersuchung von Stahl, Stab- und Gusseisen. Von Berzelius.

Beiträge zur organischen Chemie. Von C. Löwig u. S. Weidmann. (Anemonin. Petersilienöl. Oel der *Spiraea ulmaria.* Einwirkung des Chlorätherins auf Schwefelkalium.)

Ueber die Spannkraft einiger condensirten Gase. Von R. Bunsen.

Platinfeuerzeug mit neuem Ventil, nebst Anwendung des letzteren zu Gasometern, Eudiometern u. s. w. Von W. Eisenlohr.

Ueber das Schilfglaserz. Von Hausmann u. Wöhler.

Bemerkungen über die krystallisirte Jodsäure. Von Rammelsberg. (Sie ist wasserfrei.)

Repertor. f. die Pharmacie. Von Buchner. Bd. XV, 3.

Ueber ungarische und siebenbürgische Mineralquellen. Von Siegmund.

Chem. Untersuchung des Haidekrautes (Erica vulg.). Von Bley.

Archiv der Pharmacie. Von Brandes u. Wackenroder. Novbr. 1838.

Neue Methode zur Scheidung des Mangans von Eisen, Nickel, Kobalt, Zink. Von H. Wackenroder.

Verhalten des Bleies u. Zinnes zum Arsen. Von Herberger.

Notiz über krystallinisches Jodblei. Von R. Brandes.

Dasselbe. Decbr. Dasselbe. Februar 1839.

Ueber die Benutzung des brennenden Wasserstoffgases als Löthrohrflamme. Von Geiseler.

Ueber Krystalle aus Löffelkrautspiritus. Von Herberger.

Ueber ätherische Oele. Von Forcke.

Chemisches Verhalten des aus Korkholz erhaltenen Wachses. Von Bley.

Ueber die Reaction der Arseniksäure auf Zuckerarten. (Harnzucker wird ebenfalls geröthet.)

Analyse der Salzsoole zu Salzungen u. s. w. Von Wackenroder.

Archiv für Mineralogie, Geognosie, Bergbau u. Hüttenkunde. Von **Karsten** *u. v.* **Dechen**. *12. Bds. 2. Heft.*

Ueber Metalllegirungen, besonders über die Legirung aus Kupfer und Zink. Von **Karsten**.

Ueber die quantitative Bestimmung des Kupfergehaltes von Erzen u. Hüttenproducten auf nassem Wege. Von **Kersten**. (Fällung durch Eisen.)

Jahrbuch f. prakt. Pharmacie etc. Von **Herberger** *u.* **Winkler**. *3. u. 4. Quartalliefr. 1838.*

Ueber die chem. Zusammensetzung d. officinellen Schwefelkaliums.

Ueber das Vermögen einiger alkalischen nnd salzigen Lösungen, das Rosten der Metalle zu beschränken. Von **Herberger** *und* **Hopff**.

Ueber das Verhalten des Zinnes und Bleies zum Arsenmetalle etc. Von **Weigand** *u.* **Herberger**.

Ueber Bieruntersuchung. Von **Herberger**.

Literatur.

Handbuch der Pharmacie zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbstunterrichte für Aerzte, Apotheker und Droguisten. Von **Philipp Lorenz Geiger**. Erster Band, welcher die praktische Pharmacie und deren Hülfswissenschaften enthält. Fünfte Auflage, neu bearbeitet von Dr. **Justus Liebig**, Prof. an der Universität zu Giessen. Mit Kupfertafeln u. Holzschnitten. 3. Liefr. Heidelberg 1838, bei **Winter**.

Dasselbe. 4. Lieferung. (Anfang der *organischen Chemie.*)

Cap *et* **Henry** *recherches sur les lactates et sur l'état de l'urée dans l'urine de l'homme et de quelques animaux. Paris. 8. 1 Bogen.*

P. A. **Cap**. *Nicolas* **Lémery**, *chimiste, né à Rouen le 19. Nov. 1645. Eloge, qui a remporté le prix proposé par l'académie des sciences de Rouen pour le concours de 1838. 8. 3¼ B.*

Gesammelte Erfahrungen über die Verarbeitung und die verschiedene Anwendung des Cementes aus den Fabriken von E. **Koch**. Von E. **Koch**. gr. 8. Cassel, bei R. **Fischer**. 6 Gr.

Vitali's Grundriss der Färberei und des Zeugdrucks. 2. Auflage. Gänzlich umgearbeitet von Dr. E. M. **Dingler**. Stuttgart und Tübingen, bei J. G. **Cotta** (erscheint nächstens).

Guss und Druck von **Friedrich Nies** in Leipzig.





